

Bildungsbedingungen, chemisches Verhalten und
Strukturmerkmale von Erdalkaliverbindungen,
die Oxoanionen $(\text{XO}_4)^{3-}$ ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}$)
und $(\text{YO}_4)^{2-}$ ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) enthalten

Reinhard Braungart

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554616_0067

Bildungsbedingungen, chemisches Verhalten und
Strukturmerkmale von Erdalkaliverbindungen,
die Oxoanionen $(XO_4)^{3-}$ ($X = V, Cr, As, P$)
und $(YO_4)^{2-}$ ($Y = Cr, S, Se$) enthalten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Reinhard Braungart

München

1976



1. Berichterstatter: Univ. Doz. Dr. Kurt Hartl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 2.3.1977

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1970 bis September 1975 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Univ. Doz. Dr. Kurt Hartl durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Kurt Hartl für seine stets hilfsbereite Unterstützung und für die wertvollen Diskussionen, die zum Gelingen meiner Arbeit wesentlich beitrugen. Ebenso möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima bei ihm bedanken.

Herrn Univ. Doz. Dr. G. Nagorsen danke ich für seine freundliche Unterweisung in der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Weiter bin ich zu Dank verpflichtet:

Herrn Doz. Dr. G. Huttner für die Überlassung des Programmsystems zur Strukturfaktorenrechnung,
dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Rechenzeit an der TR 440.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Inhaltsübersicht	1
2. Einleitung	5
3. <u>Strontiumchromat(V/VI), eine Hochtemperatur- verbindung mit Superzelle</u>	8
3.1. Bildungsbedingungen und Darstellung von Strontiumchromat(V/VI)-Einkristallen	8
3.2. Stoffliche Merkmale von Strontiumchromat(V/VI)	11
3.2.1. Chemische Zusammensetzung	11
3.2.2. Dichte	14
3.3. Röntgenographische Untersuchungen an Strontiumchromat(V/VI)-Einkristallen	14
3.3.1. Weißenberg-Filmaufnahmen	15
3.3.2. Gitterkonstanten, Auslöschungsbedingungen, Raumgruppe	25
3.3.3. Intensitätsmessung am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED)	27
3.3.4. Versuch einer Absorptionskorrektur der AED-Daten	29
3.4. Aufstellung eines Strukturmodells aus den Daten der AED-Messung	34
3.4.1. Pattersonschnitte	34
3.4.2. Aufbau eines Strontium-Chrom-Teilgitters	35
3.4.3. Beziehung des Modells zur Struktur des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	37
3.4.4. Strukturfaktorenrechnungen in verschiedenen rhomboedrischen Raumgruppen	38
3.5. Beziehung von Strontiumchromat(V/VI) zum Phasendiagramm $\text{SrO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$	41

	Seite
4. <u>Strontiumphosphat-chromat(VI), eine stoffliche Variante des Strontiumchromat(V/VI)</u>	44
4.1. Der zeitliche Verlauf der Reaktion $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCrO}_4$ bei Temperaturen zwischen 1200° C und 1400° C	45
4.2. Bildung und Eigenschaften der hexagonalen Verbindung Strontiumphosphat-chromat(VI) $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	55
4.3. Bildung und Eigenschaften der kubischen Verbindung Strontiumphosphat-chromat(VI), $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$, die ein bisher unbekannter Vertreter des Eulytintyps ist	57
4.4. Bedingungen für die Umwandlung der hexagonalen in die kubische Modifikation und umgekehrt	58
5. <u>Bariumphosphat-chromat(VI), $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$, eine monotrope Variante des Strontiumphosphat-chromat(VI)</u>	59
5.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$	59
5.2. Mischphasen vom Typ $\text{Ba}_{4-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ mit M = Sr, Pb	60
5.3. Reaktionen von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ zu Phosphat-chromat(V bzw. V/VI)-Mischphasen vom Typ $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$	63
5.4. Bildung quarternärer Mischphasen vom Typ $\text{Ba}_4(\text{XO}_4)_3$	68
5.5. Bariumphosphat-chromat(VI)-Defekteulytine	74
5.6. Reaktion von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ mit BaCrO_4	78
6. <u>Hexagonale Defektphasen vom $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$-Typ</u>	81
6.1. Betrachtungen zur Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur	81
6.2. Betrachtungen der Molvolumina	88
6.3. Die Reaktion der Defektverbindung mit SrO	89

	Seite
6.4. Die Reaktion von chromat(V)-haltigen $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Mischphasen mit Cr_2O_3	91
6.5. Zur Mischbarkeit von Verbindungen mit Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur	93
6.6. Zur Mischbarkeit von Strontiumphosphat-chromat(VI), das sowohl Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ - als auch Eulytinstruktur besitzt, mit Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Phasen	96
6.7. Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen, die durch Umsetzung von Strontiumphosphat mit Strontiumchromat(VI) entstehen	101
7. <u>Erdalkali-phosphat-selenate(VI) mit Eulytin- bzw. Apatitstruktur</u>	106
7.1. Bariumphosphat-selenat, ein bisher unbekannter Vertreter des Eulytintyps	106
7.2. Die Mischphase $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$, die sowohl in der Eulytin- als auch in der Apatitstruktur existiert	107
7.3. Strontiumphosphat-selenat, ein neuer Vertreter des Apatittyps	109
8. <u>Anhang</u>	112
8.1. Darstellungsmethoden	113
8.2. Untersuchungsmethoden	114
8.3. Verbindungen mit Eulytinstruktur	118
8.4. Tabellen	122
8.5. Literaturverzeichnis	136

1. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Frage untersucht, ob es Erdalkalichromate gibt, die Chrom in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen enthalten. Als Modellsystem dafür wurde $\text{SrO/Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ gewählt. Dabei stellte sich heraus, daß eine einheitliche Phase existiert, die sowohl Chromat(V) als auch Chromat(VI) enthält. Diese Verbindung läßt sich über eine Gasphasenreaktion aus Strontiumcarbonat und Chrom(III)-oxid unter dem Einfluß von Sauerstoff in Form von schwarzen Kristallen darstellen. Dabei handelt es sich um eine typische Hochtemperaturverbindung, die im Bereich zwischen 1000°C und 1400°C entstehen kann. Sie hat die Zusammensetzung $\text{Sr}_{2.67}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_{1.33}(\overset{+6}{\text{CrO}_4})_{0.67}$ und läßt sich durch ihre stofflichen und röntgenographischen Eigenschaften eindeutig von einem entsprechenden Strontiumchromat(V)/Strontiumchromat(VI)-Gemisch abgrenzen. Daß es sich dabei auch nicht um Strontiumchromat(V) handeln kann, geht unter anderem aus den röntgenographischen Einkristalluntersuchungen hervor. Obwohl beide Verbindungen die gleiche rhomboedrische Symmetrie ($\bar{3}m$) besitzen, unterscheiden sie sich eindeutig in der Größe ihrer Achsen. Diese haben für Strontiumchromat(V/VI) in der hexagonalen Aufstellung die Werte $a = 11.16(1) \text{ \AA}$ und $c = 40.37(4) \text{ \AA}$ und sind somit ca. doppelt so groß wie die Achsen von Strontiumchromat(V). Eine solche Superzelle mit dem Inhalt von 24 der oben angegebenen Formeleinheiten wurde an insgesamt sieben Einkristallen, die aus sechs verschiedenen Ansätzen stammten, beobachtet. Wegen der hohen Zahl an freien Parametern und der Absorptionseffekte, die bei den blättchenförmigen Kristallen auftraten, war eine restlose Strukturaufklärung nicht möglich. Dennoch spricht alles dafür, daß die bisher unbekannte Verbindung in einer Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur kristallisiert. Dabei kann angenommen werden, daß die Strontiumatome eine definierte Anordnung besitzen und nicht statistisch verteilt sind, woraus sich die beobachtete Überstruktur ergibt. Eine Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur, jedoch ohne Superzelle, ist bisher nur bei den Verbindungen $\text{M}_2\text{La}_{0.67}(\overset{+5}{\text{VO}_4})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) be-

obachtet worden. Diese Phasen unterscheiden sich jedoch dadurch, daß Kationen und nicht Anionen unterschiedlicher Wertigkeit für die Leerstellen im Gitter verantwortlich sind.

Zur Stützung dieser strukturellen Annahmen wurde anschließend versucht, Verbindungen darzustellen, die anstelle von Chromat(V) bzw. Chromat(VI) sterisch ähnliche Oxoanionen enthalten. Bei der analogen Verbindung Strontiumphosphat-chromat(VI) tritt neben der Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur mit Superzelle eine zusätzliche Modifikation auf. Es handelt sich hierbei um die Hochtemperaturphase $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)^{+6}$, die ein bisher unbekannter Vertreter des sich vom Wismutorthosilicat $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ableitenden Eulytintyps ist. Sie wandelt sich bei niedrigeren Temperaturen reversibel in die Tieftemperaturphase mit hexagonaler Defektstruktur um. Bei der analogen Bariumverbindung ist diese Polymorphie nicht zu beobachten. Bariumphosphat-chromat(VI) ist nur in der Eulytinstruktur zugänglich und stellt ebenfalls einen neuartigen Vertreter dieses Typs dar.

Die chromat(VI)-haltigen Eulytine sind aufgrund der Fähigkeit des Chroms, in verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzutreten, zu zahlreichen Reaktionen befähigt, was am Beispiel des $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ untersucht wurde. Bariumphosphat-chromat(VI) reagiert mit Bariumcarbonat unter dem Wechsel der Oxidationsstufe des Chroms zu einer phosphat-chromat(V)-haltigen Mischphase vom Typ des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Der Umsatz gelingt auch mit Kaliumcarbonat, wobei jedoch die Hälfte des Chroms die Wertigkeitsstufe +6 beibehält. Diese Mischphasen reagieren mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bzw. Cr_2O_3 unter erneutem Wechsel der Oxidationsstufe des Chroms zu quarternären Mischphasen vom Typ des Eulytins. Formal läßt sich dies als eine Aufnahme von $(\text{XO}_4)^{+6,2-}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Cr}$) beschreiben, wobei das vorhandene Chromat(V) $(\text{CrO}_4)^{3-}$ aus Elektroneutralitätsgründen in das Chromat(VI) $(\text{CrO}_4)^{2-}$ übergeht. Bei der Kaliumverbindung bewirkt das anwesende Chromat(VI), daß nur ein Teil des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufgenommen werden kann und sich ein Eulytin mit Leerstellen im Anionenteilgitter ausbildet. Entsprechende Defekteulytine lassen sich auch darstellen, wenn

man $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ mit $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ umsetzt. Es handelt sich hierbei um Hochtemperaturphasen, die im Bereich niedrigerer Temperaturen in den Eulytin $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ zerfallen. Diese Verbindungen stellen unseres Wissens die ersten Vertreter einer Defekteulytinstruktur dar.

Bei der Umsetzung von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\overset{+6}{\text{CrO}_4})$ mit $\text{Ba}\overset{+6}{\text{CrO}_4}$ entstehen neben Cr_2O_3 Eulytine, die anstelle von Phosphat Chromat(V) im Gitter enthalten. Dabei kann ca. 20 Mol % Phosphat durch Chromat(V) ersetzt werden.

Während Bariumchromat(VI) nicht mit Bariumvanadat bzw. -arsenat reagiert, bilden die entsprechenden Strontiumverbindungen Phasen mit einer Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur aus. Aus Abschätzungen der Gitterkonstanten der Reihe $\text{Sr}_{2.67}(\overset{+5}{\text{XO}_4})_{1.33}(\overset{+6}{\text{CrO}_4})_{0.67}$ ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}$) läßt sich für die Strontiumleerstelle ein Volumen von 10 - 13 Å³ angeben. Diese Defektphasen reagieren, wie am Beispiel des Strontiumvanadat-chromat(VI) belegt wurde, mit Strontiumoxid zu chromat(V)-haltigen Mischphasen des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typs. Diese können wiederum durch den Umsatz mit Cr_2O_3 in Verbindungen des Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typs übergeführt werden.

Die oben genannten hexagonalen Defektphasen können miteinander feste Lösungen bilden. Dabei entstehen unter anderem Mischphasen, die Chromat(V/VI) enthalten.

Die Eulytinstruktur von Strontiumphosphat-chromat(VI) kann beibehalten werden, wenn man nicht mehr als 20 Mol % Phosphat durch Vanadat oder Chromat(V) ersetzt. Wird diese Grenze überschritten, so bilden sich ausschließlich Phasen mit einer Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur.

Strontiumphosphat/Strontiumchromat(VI)-Gemische, die mehr als die äquimolaren Mengen an SrCrO_4 enthalten, reagieren zu chromat(V/VI)-haltigen Mischphasen und Chrom(III)-oxid. Bis zu einem

Molverhältnis von 1:2 kann sowohl die hexagonale als auch die kubische Modifikation entstehen, während bei höheren Überschüssen an SrCrO_4 nur die Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur vorgefunden wird.

Während es bei den obengenannten Verbindungen nicht gelungen war, Chromat(VI) durch Sulfat zu ersetzen, konnten mit Selenaten neue Eulytine hergestellt werden. $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ ist der erste selenhaltige Vertreter dieses Strukturtyps. Bemerkenswert erscheint die hohe thermische Stabilität dieser Verbindung. Sie ist ohne Zersetzung bis 1600°C an der Luft stabil, während sich BaSeO_4 bereits bei 1000°C zu zersetzen beginnt. Wird von den vier Bariumatomen eines durch Strontium ersetzt, so tritt ein zusätzlicher Strukturtyp auf. Die Hochtemperaturphase besitzt Eulytinstruktur und wandelt sich reversibel in die Tieftemperaturphase mit Apatitstruktur um. Dieser Strukturtyp wird bei der analogen Strontiumverbindung ausschließlich beobachtet.

2. Einleitung

Das Element Chrom ist aufgrund seiner Fähigkeit, verschiedene Oxidationsstufen einzunehmen, zur Bildung zahlreicher Verbindungen befähigt. Während in wässrigen Systemen nur die Oxidationsstufen +3 und +6 beständig sind, können in Kristallgittern auch die Wertigkeitsstufen +4 und +5 stabilisiert werden. Eine Reihe fester Chrom(IV)- und Chrom(V)-Verbindungen ist bereits bekannt und gut untersucht. Dies sind außer den Chromoxiden (z.B. CrO_2) vor allem die Alkali- und Erdalkalichromate.

Bis zum Jahr 1961 galt die Existenz von Erdalkalichromaten(V) als nicht gesichert, obwohl Verbindungen der entsprechenden stöchiometrischen Zusammensetzung schon seit 30 Jahren bekannt waren. In einer Reihe von indischen Arbeiten (1, 2, 3), die über das System $\text{MO/Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) erschienen, wurde von Verbindungen berichtet, die Chrom(III) und Chrom(VI) enthalten. Nach dem heutigen Stand der Untersuchungen (4) besteht kein Zweifel, daß es sich um mehr oder weniger reine Erdalkalichromate(V) handelte. Ebenso verhält es sich mit den von Vasenin (5) und von Ford und Rees (6) beschriebenen Verbindungen.

Glasser und Osborn (7) waren die ersten, die $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ aufgrund der Ähnlichkeit des Pulverdiagramms mit dem $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als tertiäres Chromat(V) auffaßten. Eine endgültige Klärung des Problems gelang Klemm (4), der durch magnetische Messungen nachweisen konnte, daß Chrom in den tertiären Erdalkalichromaten $\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) (8, 9) eindeutig 5-wertig vorliegt. Die Kristallstruktur (10) dieser Verbindungen entspricht der von Zachariasen (11) an gefälltem $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ gefundenen Struktur, wobei Chrom(V) tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist.

Dagegen ist für Chrom(III) aufgrund der Ligandenfeldstabilisierungsenergie des d^3 -Ions die oktaedrische Koordination stark be-

vorzuzug und wird dementsprechend bei den Erdalkalichromaten(III) ausschließlich angetroffen. Die Begünstigung dieser Koordination nimmt mit zunehmender Wertigkeit des Chroms ab, gleichzeitig steigt die Tendenz zur tetraedrischen Koordination. Während bei allen bekannten Erdalkalichromaten(V) und (VI) die tetraedrische Sauerstoffkoordination beobachtet wird, gibt es Erdalkalichromate(IV), die tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniertes Chrom(IV) enthalten. Es muß jedoch betont werden, daß die oktaedrische Koordination nur bei entsprechenden Hochdruckphasen anzutreffen ist.

Tab. 1: Bekannte Erdalkalichromate der Wertigkeitsstufen +3 bis +6

Oxidationsstufe von Chrom	allgemeine Zu- sammensetzung	Metallkation				Koordinations- zahl von Chrom
		Mg	Ca	Sr	Ba	
+3	MCr_2O_4	(12)	(13)	(14)	(14)	6
++ +4	MCrO_3	(15) (16) (17)				
	M_2CrO_4	(18) (19) (20)				4
+5	$\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$	(21) (4) (8)				
+6	MCrO_4	(22)	(23)	(24)	(24)	
	MCr_2O_7	(25)	(26)	(27)	(28)	

++ Hochdruckphasen

Obwohl bei den Erdalkalichromaten mit Ausnahme des Magnesiums alle Oxidationszahlen des Chroms von +3 bis +6 vertreten sind, sind keine definierten Verbindungen mit gemischten Wertigkeiten

bekannt. Die einzigen Hinweise auf mögliche Phasen stammen von Scholder (4), der berichtet, daß die Erdalkalichromate(V) sowohl geringe Mengen Erdalkalichromat(VI) als auch Erdalkalioxid ins Gitter aufnehmen können. Aufgrund der Fähigkeit des Chroms, in verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzutreten, sollte es jedoch Verbindungen mit gemischten Oxidationszahlen geben.

Bei den Versuchen, entsprechende Erdalkalichromate darzustellen, wurde davon ausgegangen, daß Chrom jeweils den gleichen Sauerstoffkoordinationspolyeder besitzt. Da außer den Chromaten(III) nur die Chromat(IV)-Hochdruckphasen oktaedrisch koordiniertes Chrom aufweisen, kann diese Koordination und somit die 3-wertige Oxidationsstufe ausgeschlossen werden. Es verbleibt somit tetraedrisch koordiniertes Chrom(IV), (V) und (VI).

Die Oxidationsstufen der Erdalkalichromate, in denen sie (z.B. an Luft) bevorzugt auftreten, sind weitgehend vom Erdalkalikat-ion abhängig. Während bei Calcium die 3-wertige Oxidationsstufe bevorzugt ausgebildet wird (29), geht beim Barium der Trend eindeutig zum Chromat(VI) hin. Dagegen ist mit Strontiumionen die Bildung von Chromat(V) bzw. von Chromat(VI) in einem relativ großen Temperaturbereich nur von der Stöchiometrie abhängig, wenn der Sauerstoffpartialdruck ca. 1 bar beträgt (4, 9, 30).

Bei den Strontiumchromaten schien demnach die Aussicht am günstigsten, einheitliche Phasen mit gemischten Wertigkeiten zu erhalten. Zur Untersuchung wurde daher das System $\text{SrO/Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ ausgewählt.

3. Strontiumchromat(V/VI), eine Hochtemperaturverbindung mit Superzelle

3.1. Bildungsbedingungen und Darstellung von Strontiumchromat(V/VI)-Einkristallen

Bei Untersuchungen über das Verhalten von $\text{SrCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gemischen an Luft wurde beobachtet, daß auf der Oberfläche der getemperten Proben bei 1250°C - 1400°C schwarze Kristalle wachsen. Hierbei mußten die Mischungen jedoch einen Strontiumgehalt von 60 - 66.6 Atom % besitzen. Die polykristallinen Temperprodukte bestehen entweder aus Strontiumchromat(V) (60 Atom % Sr) oder aus Strontiumchromat(V) und Strontiumoxid (66.6 Atom % Sr) (30). Die entstandenen Kristalle sind kein Strontiumchromat(V), das noch nicht in Form von Einkristallen hergestellt werden konnte (9). Es handelt sich vielmehr um ein Strontiumchromat, das Chrom(V) und Chrom(VI) im Gitter enthält und eine andere stöchiometrische Zusammensetzung besitzt als die Mischungen, auf denen es entsteht (vergl. 3.2.1.).

Bei allen Versuchen konnte beobachtet werden, daß die blättchenförmigen Kristalle senkrecht auf der Probenoberfläche aufgewachsen waren. Aus diesem Befund wurde geschlossen, daß die Gasphase an der Kristallbildung beteiligt ist. Die Flüchtigkeit (Verdampfung von $\text{SrO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen nimmt mit steigendem Chromgehalt zu (30). Trotzdem kommt es nicht zur Kristallabscheidung, wenn eine Mischung einen höheren Chromanteil als 40 Atom % besitzt. Ein bestimmter Chromoxidpartialdruck und ein bestimmtes Sr/Cr-Verhältnis in der Mischung scheinen demnach die Voraussetzungen für ein Kristallwachstum zu sein.

Inwieweit der eine Faktor (gasförmige Produkte) oder der andere Faktor (Zusammensetzung der Mischungen) bestimmend ist, wurde dadurch untersucht, daß Mischungen, die nicht zur Kristallbildung befähigt sind, in Gegenwart von chromreicheren und chromärmeren Gemischen getempert wurden. Dabei kann man feststellen, daß auf

bestimmten Mischungen (Sr-Gehalt ≥ 66.6 Atom %) Kristalle entstehen, wenn gleichzeitig geeignete Mischungen (Sr-Gehalt ≤ 56.5 Atom %) zur Verfügung stehen. Diese sind in der Lage, mit Sauerstoff gasförmige Produkte zu bilden, die auf den strontiumreicheren Mischungen abreagieren.

Falls es sich dabei nur um einen Transport von Chromoxid handelt, das auf Mischungen Kristalle bildet, deren wesentlichstes Merkmal der hohe Strontiumgehalt ist, sollte ein Wachstum auch bei der Verwendung der reinen Phasen SrCO_3 und Cr_2O_3 möglich sein. Entsprechende Versuche wurden in einem Korundschiffchen durchgeführt, in dem SrCO_3 - und Cr_2O_3 -Preßlinge alternierend im Abstand von ca. 15 mm lagen. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt. Zwischen 1100°C und 1400°C wird Cr_2O_3 über die Gasphase zum SrO transportiert und reagiert dort ab. Der gesamte Preßling ist mit einer dünnen schwarzen Schicht überzogen, auf der die Kristalle büschelartig aufgewachsen sind. Der Kern ist unverbrauchtes SrO .

Anhand der experimentell beobachteten Bildungsbedingungen wird versucht, einen möglichen Reaktionsverlauf aufzuzeigen. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß bei 1200°C die vorherrschende gasförmige Spezies, die über festem Cr_2O_3 existiert, in trockener, oxidierender Atmosphäre CrO_3 ist (31, 32). Bei dieser Temperatur beträgt der Gleichgewichtspartialdruck (bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ atm (33)). Daneben treten die gasförmigen Produkte Cr_2O_3 , CrO und CrO_2 auf. Obwohl man annehmen kann, daß CrO_3 die maßgebliche Spezies darstellt, die für den Transport von Cr_2O_3 zum SrO verantwortlich ist, kann dies mit Sicherheit nicht behauptet werden. Daher wird im folgenden die Molekel mit CrO_x bezeichnet.

Bei der Verdampfung von Cr_2O_3 unter freier Konvektion, wie sie im Ofen auftritt, ist die CrO_x -Konzentration im wesentlichen vom Temperaturgradienten im Ofen abhängig. Die Abscheidung von festem Cr_2O_3 an den kühlen Rohrteilen verhindert eine Sättigung in der

heißen Zone. Experimentell wird festgestellt, daß die Größe der Kristalle und die Ausbildung von Dendriten mit zunehmender Entfernung vom Ofenmittelpunkt, also mit sinkender Temperatur, abnimmt. Bei ca. 1100°C ist nur noch ein grünlicher Überzug der SrO-Preßlinge zu beobachten und ab ca. 1000°C können keine Reaktionen mehr beobachtet werden. Obwohl der Gleichgewichtsdruck p_{CO_2} von SrCO_3 erst bei ca. 1150°C den Wert von einer Atmosphäre erreicht (34), muß angenommen werden, daß nach einer hinreichend langen Reaktionszeit schon bei 1000°C hauptsächlich SrO vorliegt, da unter strömendem Sauerstoff gearbeitet wurde.

Die Frage, ob die zu geringe CrO_x -Konzentration oder die zu geringe thermische Aktivierung von SrO die Reaktion verhindert, wurde dadurch geklärt, daß die Reaktionspartner einander stärker angenähert wurden. Dies wird durch Übersichtung von Cr_2O_3 -Preßlingen mit SrCO_3 -Pulver erreicht. Während des Tempervorganges bildet sich aus dem lockeren SrCO_3 kompaktes SrO. Dadurch wird der Cr_2O_3 -Preßling von einer Haube aus SrO umgeben. In diesem Reaktionsraum liegen die gasförmigen Bestandteile in höherer Konzentration vor als bei gleicher Temperatur im freien Rohr, da sie vor Diffusion weitgehend geschützt sind. Bei dieser Anordnung ist schon ab ca. 1000°C ein Kristallwachstum zu beobachten (vgl. Seite 42). Aus diesem Befund muß man schließen, daß nicht die thermische Aktivierung sondern die Größe des CrO_x -Partialdrucks der bestimmende Faktor ist. Nach erfolgter Keimbildung ist also die Diffusionsgeschwindigkeit von Sr durch die Oberflächenschicht noch hoch genug, um mit gasförmigem CrO_x das Kristallwachstum zu unterhalten.

Die $\text{SrO/Cr}_2\text{O}_3$ -Gemische (66 - 100 Atom % Sr), auf denen sich die Kristalle bilden, haben ein größeres Sr/Cr-Verhältnis als die Strontiumchromat(V/VI)-Kristalle (57 Atom % Sr). Durch den Transport von Chromoxid, das aus den strontiumärmeren Mischungen stammt (0 - 56 Atom % Sr), wird die entsprechende Stöchiometrie ausgebildet. Ist das Sr/Cr-Verhältnis nur geringfügig größer

(60 - 66 Atom % Sr), so genügt der CrO_x -Partialdruck über der Mischung zur Abscheidung vereinzelter Kristalle auf der Probe. Tempert man Mischungen mit einem Sr/Cr-Verhältnis, das dem Strontiumchromat(V/VI) entspricht (57 Mol % Sr), so ist kein Kristallwachstum zu beobachten. Die geglühten Proben bestehen aus einem Gemisch von Strontiumchromat(V) und Strontiumchromat(VI). Oberhalb von 1240°C kommt es zum teilweisen Schmelzen der Proben. Auf einer derartigen Substanz ist eine eventuelle Kristallabscheidung nur schwer zu erkennen.

3.2. Stoffliche Merkmale von Strontiumchromat(V/VI)

Da sich die Kristalle in ihrer Zusammensetzung von der Unterlage unterscheiden, erhebt sich die Frage, ob Kristalle jeweils identischer Zusammensetzung gebildet wurden. Nach orientierenden Röntgenaufnahmen, in denen die röntgenographische Einheitlichkeit überprüft worden war, erschien die Bestimmung der Substanzformel als wesentliche Voraussetzung für weitergehende Strukturuntersuchungen. Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, ob die Substanzformel von Ansatz zu Ansatz variierte.

3.2.1. Chemische Zusammensetzung

Zur Ermittlung der Substanzformel wurden Strontium- und Chrombestimmungen durchgeführt. Dazu wurden die Kristalle unter einer Stereolupe ausgelesen, wobei pro Ansatz ca. 70 mg erhalten werden konnten.

Zunächst wurde Chrom jodometrisch und Strontium komplexometrisch bestimmt. Während die jodometrische Chrombestimmung zu bewerkstelligen war, traten bei der komplexometrischen Strontiumtitration Störungen auf. Solche Störungen sind nach Pribil durch die Anwesenheit von Chrom(III) bedingt. Zu ihrer Abhilfe wird die Zugabe von Ascorbinsäure empfohlen (35). In unserem Fall war jedoch

dieser Maßnahme nur geringer Erfolg beschieden. In wenigen Fällen konnten die in der Regel zu niedrig ausgefallenen Werte gut reproduziert werden. In diesem Fall ergab sich auch eine hinreichende Übereinstimmung mit Werten aus anderen analytischen Methoden. Diese beweisen, wie Tabelle 2 zeigt, die stoffliche Einheitlichkeit von Kristallen aus verschiedenen Ansätzen.

Eine brauchbare Methode wurde in der Röntgenfluoreszenzanalyse gefunden, wenn die Durchführung im wässrigen System (2n HCl) erfolgt. Es wurden drei verschiedene Ansätze untersucht, wobei von einem eine Zweifachbestimmung gemacht wurde. Da die analytischen Ergebnisse eine große Bedeutung haben, wurde zur Überprüfung der eigenen Resultate in einem auswärtigen Labor (Fa. Bernhardt) ein weiterer Ansatz untersucht. Dabei wurde als Bestimmungsmethode die Atomabsorption verwendet. Die gesamten Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Ergebnisse der quantitativen Analyse von Strontiumchromat(V/VI)-Kristallen

Analytische Methode	% Sr	% Cr
titrimetrische Bestimmungen	+ 49.7	22.5
Röntgenfluoreszenz-analyse	++ 49.5	22.2
	++ 51.1	22.4
	50.5	22.4
	51.3	22.0
Atomabsorption	50.7	21.9

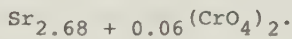
+ Kristalle stammen aus zwei Ansätzen

++ Zweifachbestimmung aus einem Ansatz

Betrachtet man die Ergebnisse der Bestimmungen, die mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten wurden, so sieht man, daß der Strontiumgehalt zwischen 49.5% und 51.3%, der Chromgehalt

zwischen 22.0% und 22.4% liegt. Diese Schwankungen können unter anderem folgende wesentliche Ursachen haben. Entweder besitzen die Kristalle, die aus verschiedenen Ansätzen stammen, eine unterschiedliche Zusammensetzung, oder die Fehlergrenzen der Untersuchungsmethode sind dafür verantwortlich. Die Ergebnisse der Zweifachbestimmung (zwei getrennte Einwaagen aus einem Ansatz) zeigen jedoch, daß hierbei annähernd die gleichen Streuungen auftreten. Es ist aber weniger wahrscheinlich, daß die Kristalle eines Ansatzes inhomogener sind als die von zwei verschiedenen. Daher kann angenommen werden, daß die Fehlergrenze der Bestimmung die Hauptursache für die beobachteten Schwankungen darstellt. Sollten dennoch Phasen unterschiedlicher Stöchiometrie entstehen, so ist die relative Abweichung vom durchschnittlichen Strontiumgehalt nicht größer als $\pm 1.6\%$. Der Mittelwert der Ergebnisse, die durch Röntgenfluoreszenzuntersuchungen gewonnen wurden (50.6% Sr, 22.2% Cr), steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Atomabsorption. Bezieht man die Werte der titrimetrischen Bestimmungen, die als relativ unsicher eingeschätzt wurden, mit in Betracht, so sieht man, daß auch sie ins Bild passen.

Die gesamten erhaltenen Analysenwerte lassen sich deutlich von den Daten für Strontiumchromat(V) (53.1% Sr, 21.0% Cr) abgrenzen. Legt man bei der Aufstellung der Substanzformel den Schwerpunkt der gesamten Ergebnisse und deren Abweichung zugrunde, so gelangt man zu der Formel



Die mittlere Oxidationsstufe von Chrom beträgt + 5.32(6). Diese läßt sich auch unabhängig vom Strontiumgehalt der Verbindung durch zwei Chrombestimmungen (Gesamtchromgehalt und Chromat(VI)-Gehalt in saurerer Lösung) jodometrisch erfassen (vergl. 8.2.). Dabei ergibt sich ein Wert von 5.31, der gut mit dem berechneten übereinstimmt. Das bedeutet, daß der mittlere Strontiumgehalt als zuverlässig angesehen werden kann.

Die analytischen Untersuchungen weisen auf eine Verbindung hin, die sowohl Chromat(V) als auch Chromat(VI) enthält. Daß es sich dabei um kein Gemisch zweier Phasen handelt, geht aus dem Pulverdiagramm hervor, dessen Linien einer einheitlichen Phase zugeordnet werden können. Wäre Strontiumchromat(VI) im Gemisch mit Strontiumchromat(V) zugegen, wie es einem Gemisch aus 30 Gew.% Strontiumchromat(VI) und 70 Gew.% Strontiumchromat(V) entspricht, müßten die SrCrO_4 -Linien, wie die Kontrolle ergab, deutlich in Erscheinung treten.

3.2.2. Dichte

Zur Dichtebestimmung wurden aus zwei verschiedenen Ansätzen jeweils ca. 70 mg Kristalle ausgelesen. Die Dichte wurde nach der Verdrängungsmethode ermittelt. Als Flüssigkeit wurde Toluol benutzt. Dabei ergab sich ein Wert von $4.13(6) \text{ [g/cm}^3\text{]}$ (Röntgenographische Dichte siehe 3.3.2.).

3.3. Röntgenographische Untersuchungen an Strontiumchromat(V/VI)-Einkristallen

Wie gezeigt wurde, sind die Bildungsbedingungen von Strontiumchromat(V/VI)-Kristallen recht unterschiedlich. Sie entstehen in einem relativ weiten Temperaturbereich und können sowohl aus $\text{SrCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gemischen als auch aus den reinen Komponenten SrCO_3 und Cr_2O_3 gewonnen werden. Inwieweit es sich hierbei um röntgenographisch identische Kristalle handelt, sollte durch Einkristallaufnahmen geklärt werden. Da die Substanzformel $(\text{Sr}_{2.68 + 0.06}(\text{CrO}_4))_x$ nur innerhalb einer gewissen Fehlergrenze angegeben werden kann, wäre das Auftreten anderer Phasen (z.B. von $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$) durchaus denkbar.

3.3.1. Weissenberg-Filmaufnahmen

Aus sechs verschiedenen Ansätzen wurden insgesamt sieben Kristalle röntgenographisch untersucht.

Die Blättchen, die einen Durchmesser von 0.3 - 0.4 mm und eine Dicke von ca. 0.02 mm hatten, wurden mit Uhu-plus auf einen Glasfaden aufgeklebt und mit einem Zweikreisgoniometer optisch justiert. Es wurden Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit zwei verschiedenen Kristallorientierungen angefertigt. Die Kristalle wurden

1. um die Achse senkrecht zur Blättchenebene ($\hat{=}$ $[001]$) und
2. um die Achse durch die Mitte zweier gegenüberliegender Kanten ($\hat{=}$ $[100]$) gedreht.

Aus der Drehkristallaufnahme um die Blättchennormale (Drehrichtung 1) ergab sich eine Identitätsperiode von 40.2 bis 41.2 Å. Die verwendete Strahlung war $\text{Cu}_{K\alpha}$ mit der mittleren Wellenlänge von 1.5418 Å. Die Tabelle 3 zeigt die Schichtlinienabstände und die daraus berechneten Identitätsperioden.

Tab. 3: Schichtlinienabstände und Identitätsperioden in Richtung der Blättchennormale aus der Drehkristallaufnahme mit $\text{Cu}_{k\alpha}$ -Strahlung

Abstand der Schichtlinien vom Äquator in mm	Schicht n	d-Wert (Å)	n · d (Å)
1.1	1	40.186	40.2
2.2	2	20.138	40.3
3.3	3	13.474	40.4
4.4	4	10.157	40.6
5.45	5	8.250	41.2
6.65	6	6.819	40.9
7.8	7	5.869	41.1
9.1	8	5.093	40.7
10.3	9	4.557	41.0
11.65	10	4.09	40.9
12.9	11	3.755	41.3
14.55	12	3.405	40.9
16.1	13	3.147	40.9
17.8	14	2.922	40.9
19.55	15	2.735	41.0
21.8	16	2.546	40.7
23.9	17	2.407	40.9
26.8	18	2.257	40.6
29.5	19	2.149	40.8
33.5	20	2.028	40.6

Verwendet man, um die einzelnen Schichten besser aufzulösen, $\text{Cr}_{k\alpha}$ -Strahlung, so findet man bei gleicher Orientierung des Kristalls die Schichtlinienabstände wie sie in Tabelle 4 angegeben sind. Aus der Drehkristallaufnahme läßt sich die Identitätsperiode in Richtung der Blättchennormale bei Verwendung von

$\text{Cr}_{K\alpha}$ -Strahlung mit der mittleren Wellenlänge von 2.290 Å etwas genauer angeben. Sie liegt zwischen 40.3 und 40.8 Å.

Tab. 4: Schichtlinienabstände und Identitätsperioden in Richtung der Blättchennormale aus der Drehkristallaufnahme mit $\text{Cr}_{K\alpha}$ -Strahlung

Abstand der Schichtlinien vom Äquator in mm	Schicht n	d-Wert (Å)	n · d (Å)
1.63	1	40.332	40.3
3.25	2	20.325	40.6
4.9	3	13.589	40.8
6.6	4	10.205	40.8
8.45	5	8.098	40.5
10.3	6	6.772	40.6
12.25	7	5.827	40.8
14.55	8	5.059	40.5
16.8	9	4.529	40.8
19.5	10	4.071	40.7

Die erhaltenen Werte lassen sich an sechs weiteren Kristallen reproduzieren. Sie liegen zwischen 40.2 Å und 40.8 Å. Dies bedeutet bei Drehkristallaufnahmen in Weißenbergkamas von 57.3 mm Durchmesser eine hinreichende Übereinstimmung. Es kann somit angenommen werden, daß unter den aufgezeigten Bedingungen röntgenographisch identische Kristalle entstehen. Die Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tab. 5: Auswahl der Kristalle und Identitätsperioden bei der Drehung um die Blättchennormale

Darstellungsmethode	Temperaturbereich ° C	arithmetisches Mittel der Identitätsperioden mit	
		$\text{Cu}_{k\alpha}$ (Å)	$\text{Cr}_{k\alpha}$ (Å)
$\text{SrCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ + Mischungen	1280 - 1310	40.7	-
	1300 - 1350	40.5	40.4
$\text{SrCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ++ Preßlinge	1260 - 1310	40.8	40.6
	1260 - 1310	40.7	40.6
	1280 - 1320	40.2	-
	1280 - 1330	40.4	-
$\text{SrCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ +++ Pulver	1080 - 1150	40.8	-

+ Die Mischungen enthielten 60 Mol% Sr

++ Die Preßlinge befanden sich im Abstand von ca. 15 mm

+++ Cr_2O_3 wurde mit SrCO_3 überschichtet

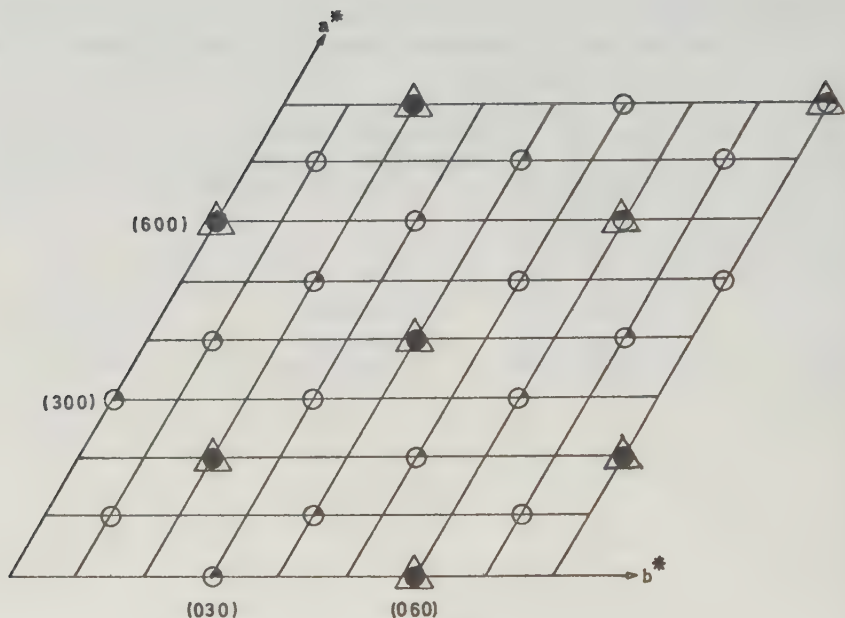
Die Intensitäten der Reflexe der verschiedenen Schichtlinien sind sehr unterschiedlich. Schichtlinien mit durchwegs starken Intensitäten findet man für $n = 0, 10, 20, \dots$. Einige Reflexe von geradzahligem Schichtlinien ($n \neq 0, 10, 20, \dots$) haben mittlere Intensität. Die restlichen Reflexe sind schwach. Alle ungeradzahligem Schichtlinien sind schwach bis sehr schwach. Nur bei sehr gut justierten Kristallen und stark belichteten Aufnahmen sind diese Schichtlinien eindeutig zu erkennen. Die Tabelle 6 zeigt die durchschnittlichen Intensitäten der Reflexe der einzelnen Schichtlinien.

Tab. 6: Durchschnittliche Intensität der Reflexe der einzelnen Schichtlinien auf Drehkristallaufnahmen in Drehrichtung der Blättchennormale

Schicht n	durchschnittliche Intensität der Reflexe
0	s
1	w
2	vw
3	vw
4	w
5	vw
6	w
7	w
8	w
9	vw
10	s

s = stark, w = schwach, vw = sehr schwach

Der (hk0)-Äquator (Orientierung 1) besitzt hexagonale Symmetrie. Die Abbildung 1 zeigt das reziproke Gitter dieses Schnittes. Die Drehachse hat bei dieser Orientierung die Richtung der c-Achse. Die Identitätsperioden der Drehkristallaufnahmen ($40.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$) geben somit die Größe der c-Achse wieder.



● stark, ◐ mittel, ◑ sehr schwach, ○ nicht beobachtet,
 Δ auf Filmaufnahmen zu sehen

Abb. 1: Reziprokes Gitter des (hk0)-Äquators

In das reziproke Gitter wurden alle (hk0)-Reflexe aufgenommen, die auf Filmaufnahmen beobachtet und in diesem Bereich am AED (vgl. 3.3.3.) vermessen wurden. Auf Filmaufnahmen erscheinen nur Interferenzen mit starker bzw. mittlerer Intensität. Da ihre Indizes alle geradzahlig sind, könnten bei der alleinigen Beobachtung dieser Reflexe falsche Auslöschungsbedingungen abgeleitet werden. Auf die Größe der Achsen hat dies keinen Einfluß, da hö-

here Schichtlinien (Abb. 3, 4) bzw. der (Ok1)-Äquator (Abb. 2) das Auftreten der ungeradzahligen Reflexe rechtfertigen. Beim längeren Belichten von Filmen wird der Untergrund durch die Chromfluoreszenzstrahlung ziemlich hoch. Alle diese Reflexe besitzen nur eine relative Intensität von maximal 0.5% des stärksten Reflexes der (hkO)-Ebene (220) und heben sich vom Untergrund nicht mehr ab. Die Absorption, die zur Schwächung der Intensitäten führt, ist bei Orientierung 1 wesentlich höher als bei Orientierung 2. Daher wurde letztere bei der Vermessung der Intensitäten am automatischen Einkristalldiffraktometer benutzt. Dies ist möglich, da es sich hierbei um ein 4-Kreisdiffraktometer handelt und die Justierung des Kristalls nicht festgelegt ist. Beim Weißenbergverfahren führt nur die Orientierung 1 zur Darstellung des (hkO)-Äquators. Die entsprechenden Reflexe werden daher bei Weißenbergaufnahmen stärker geschwächt als bei der AED-Messung. Es ist also nicht verwunderlich, daß die schwächsten Reflexe auf den Filmaufnahmen nicht mehr zu beobachten sind.

Als Achsreflexe sind in der (hkO)-Ebene (Film) der (600)- und der (060)-Reflex zu beobachten. Diese haben mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung einen θ -Wert von ca. 28.5° , der einem Netzebenenabstand von d_{600} und d_{060} von $1.61_6 \text{ \AA}$ entspricht. Die Größe der a- bzw. b-Achse ergibt sich daraus zu $a = b = d_{100} / \cos 30^\circ = 9.69 / 0.866 = 11.19 \text{ \AA}$. Alle (hkO)-Reflexe erfüllen die Bedingung $-h + k + l = 3n$. Systematische Auslöschungen sind für die (hhO)-Reflexe zu beobachten. Diese treten nur für $h = 2n$ auf.

Dreht man den Kristall um die 2. Orientierung, d.h. um die Verbindungslinie durch die Mitte zweier gegenüberliegender Kanten in der Blättchenebene, so zeigt die Drehkristallaufnahme eine Identitätsperiode von $11.16 \text{ \AA}$. Bei dieser Orientierung wird der Kristall also um die a-Achse gedreht. Die Tabelle 7 zeigt die Schichtlinienabstände, die Identitätsperioden bei dieser Orientierung und die mittleren Intensitäten der Schichtlinienreflexe.

Abb. 7: Schichtlinienabstände, Identitätsperioden und mittlere Intensitäten bei Drehung um die a-Achse

Abstand der Schichtlinien vom Äquator in mm	Schicht n	d-Wert (Å)	n · d (Å)	mittlere Intensitäten der Schichtlinienreflexe
4.0	1	11.150	11.15	w
8.25	2	5.572	11.14	s
13.05	3	3.719	11.16	w
19.0	4	2.789	11.16	s
27.25	5	2.237	11.16	w
42.3	6	1.862	11.17	s

w = schwach, s = stark

Den Weissenbergäquator bei Drehung um die a-Achse zeigt die (Ok1) Ebene des reziproken Gitters (Abb. 2).

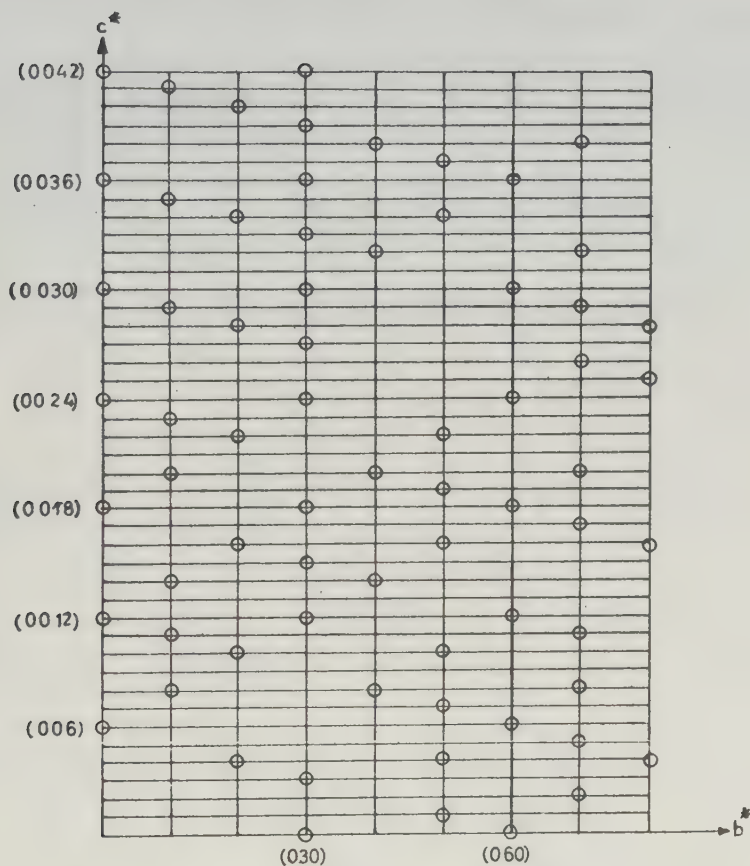


Abb. 2: Reziprokes Gitter des (Ok1)-Äquators

Die Auslöschungsbedingungen des (Ok1)-Äquators sind (001) nur für $l = 6n$. Außerdem gilt $-h + k + l = 3n$. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die reziproken Gitter der (hk1)- und der (hk2)-Ebenen. Alle auftretenden Reflexe genügen der rhomboedrischen Auslöschungsbedingung.

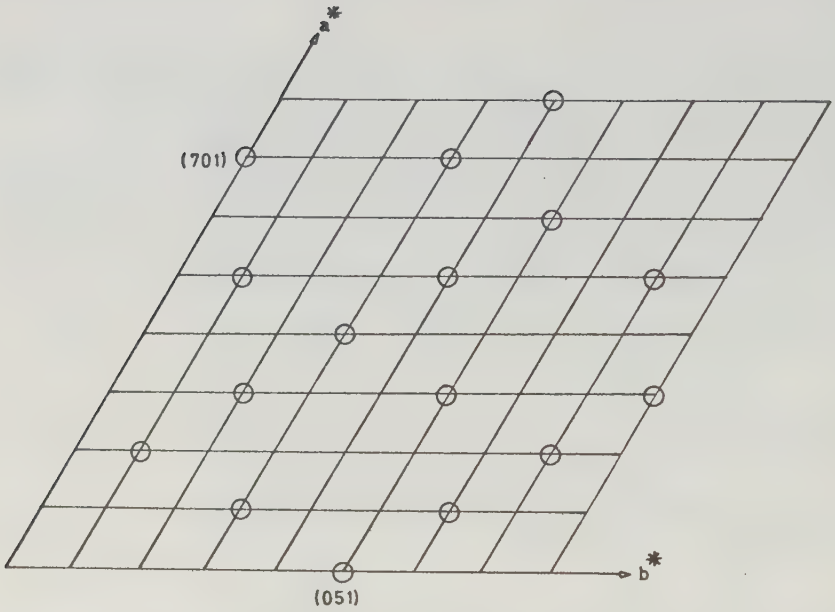


Abb. 3: Reziprokes Gitter der $(hk1)$ -Ebene

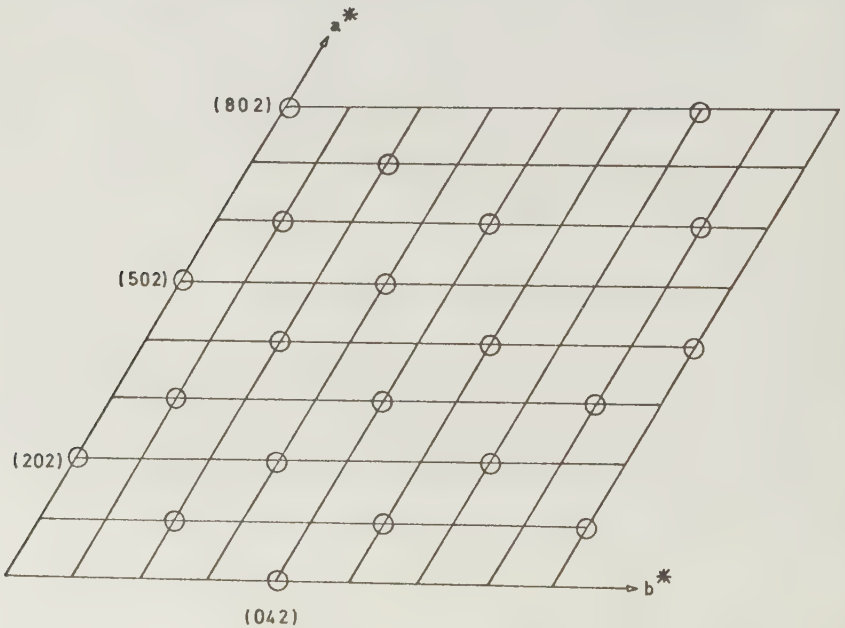


Abb. 4: Reziprokes Gitter der $(hk2)$ -Ebene

3.3.2. Gitterkonstanten, Auslöschungsbedingungen, Raumgruppe

Die vorläufigen Gitterkonstanten aus Einkristallaufnahmen (Film) und die Auslöschungsbedingungen für Strontiumchromat(V/VI) sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tab. 8: Gitterkonstanten aus Einkristallaufnahmen und Auslöschungsbedingungen für Strontiumchromat(V/VI)

$a = b = 11.16 \pm 0.2 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
$c = 40.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Reflexe nur für:	
(hkl)	$-h + k + l = 3n$
(00l)	$l = 6n$
(hh0)	$h = 2n$

Danach kristallisiert die Verbindung trigonal in einer rhomboedrischen Raumgruppe. Die speziellen Auslöschungen deuten auf die Raumgruppe $R\bar{3}c$ hin, jedoch ist nicht auszuschließen, daß die beobachtete (00l)-Auslöschung nur vorgetäuscht wird. Bei der Vermessung dieser Reflexe am AED befindet sich der Kristall mit der Blättchenebene im Röntgenstrahl. Dies ist die Stellung, in der sich die Absorption am stärksten auswirkt. Wie eigene Messungen gezeigt haben (vgl. 3.3.4.), verliert ein Reflex in dieser Position ca. 80% der Intensität, die er in der günstigsten Stellung (senkrecht zum Röntgenstrahl) besitzt. Wenn (00l)-Reflexe für $l = 3, 9, 15 \dots$ nur sehr geringe Intensitäten hätten, dann könnten sie durch die Absorption so stark geschwächt werden, daß sie sich vom Untergrund nicht mehr abheben würden. Bei höheren Ordnungen für 00l sind die gesetzmäßigen Schwächungen der Röntgenintensitäten schon so groß, daß für $l = 2n + 1$ keine Reflexe mehr zu beobachten sind. Dadurch könnte eine Auslöschung der Reflexe für $l = 6n$ vorgetäuscht werden.

Die Gitterkonstanten a und c haben etwa den doppelten Wert von Strontiumchromat(V) ($a = 5.572 \text{ \AA}$, $c = 20.178 \text{ \AA}$), das ebenfalls rhomboedrische Symmetrie ($R \bar{3}m$) besitzt (9). Von den rund 4000 Reflexen, die am automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen wurden, sind etwa 3000 nur mit den Achsen von Strontiumchromat(V/VI) indizierbar, während der Rest (Reflexe mit geradzahligem Indizes) auch mit den Achsen von Strontiumchromat(V) erklärbar wäre. In Anbetracht der hohen Zahl von Reflexen mit ungeradzahligem Indizes, die alle der Rhomboederbedingung genügen, kann man davon ausgehen, daß die Verdopplung der Achsen und damit die Annahme einer Super-Elementarzelle wegen der strukturellen Gegebenheiten und nicht aufgrund von raffinierten Verwachsungen im Kristall oder von Satelliteneffekten vorgenommen werden muß. Die oben erwähnten Ausführungen über Intensitäten der aus der Superzelle resultierenden Röntgeninterferenzen lassen verstehen, daß mit der Debye-Scherrer-Technik nur die starken, der kleinen Zelle zuzuschreibenden Reflexe beobachtet worden sind. Auf Guinieraufnahmen (s. Tab. 40, Seite 126) jedoch sind die Überstrukturreflexe vorhanden. Im Bereich niedriger θ -Werte ($\theta \leq 30^\circ$) ist auch bei den großen Achsen eine eindeutige Indizierung möglich. Von 30 derartigen Reflexen sind 14 nur mit den Gitterkonstanten der großen Elementarzelle zu erklären. Mit einem Least-Squares-Rechenprogramm wurden aus diesen 30 Reflexen folgende Werte für die hexagonalen Achsen erhalten:

$a = b = 11.158 \pm 0.009 \text{ \AA}$ $c = 40.370 \pm 0.036 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
---	--

Die hohen Standardabweichungen sind dadurch bedingt, daß die Reflexe mit hohen θ -Werten, die genauer zu bestimmen sind als die mit kleinen Beugungswinkeln, nicht zur Verfeinerung benutzt wurden, weil bei ihnen die Indizierbarkeit nicht mehr eindeutig gegeben war.

Mit der experimentellen Dichte von Strontiumchromat(V/VI) von $4.13(6) \text{ [g/cm}^3\text{]}$ (vgl. 3.2.2), dem Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle ($1451(4) \text{ \AA}^3$) und dem Formelgewicht ($467(2)$) errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z) zu $7.7(1)$. Da pyknometrisch ermittelte Dichten häufig zu klein gefunden werden, kann man davon ausgehen, daß acht Formeleinheiten in der Elementarzelle vorhanden sind. Daraus folgt für den Inhalt der rhomboedrischen Elementarzelle die Zusammensetzung $\text{Sr}_{21.5 \pm 0.5}(\text{CrO}_4)_{16}$. Die röntgenographische Dichte beträgt dann $4.27(4) \text{ [g/cm}^3\text{]}$. Obwohl sie höher liegt als die experimentell ermittelte Dichte, unterscheidet sie sich deutlich von dem Wert für Strontiumchromat(V), der von Scholder (8) mit $4.53 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ angegeben wird.

3.3.3. Intensitätsmessung am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED)

Zur Intensitätsmessung der Reflexe wurde ein automatisches Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens verwendet. Dabei handelt es sich um ein Vierkreisdiffraktometer mit Scintilationszähler, das im on-line-Betrieb mit einem Rechner (Siemens 303 P) gekoppelt ist. Die zugrundeliegende Meßanordnung ist die der Eulerwiege mit einem als Viertelkreis ausgebildeten χ -Kreis (Abb. 5).

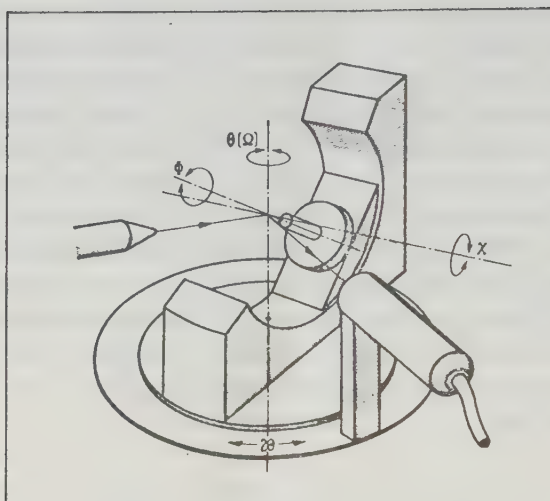


Abb. 5: Prinzipieller Aufbau eines automatischen Einkristalldiffraktometers (AED)

Der Kristall sitzt im Zentrum der Diffraktometerachsen (θ, χ, ϕ). Durch die Drehung um die drei Achsen kann der Kristall im Verlauf der Messung in jeder möglichen Stellung zum Primärstrahl in Reflexionsposition gebracht werden. Das Zählrohr rotiert um die vertikale Achse, so daß einfallender und gebeugter Strahl immer in einer horizontalen Ebene liegen. Die Einstellung der verschiedenen Netzebenen erfolgte über ein Steuerprogramm.

Der zur Messung verwendete Kristall wurde optisch und röntgenographisch so justiert, daß die a-Achse mit der Drehachse des Goniometerkopfes zusammenfiel. Es wurden zwei Quadranten im reziproken Raum vermessen. Bei einer θ -Grenze von 40° wurden alle Reflexe erfaßt, deren Index h zwischen 0 und +15, k zwischen -15 und +15, l zwischen -50 und +50 lag. Die Intensitätsmessung jedes Reflexes erfolgte über eine 5-Punktmessung.

3.3.4. Versuch einer Absorptionskorrektur der AED-Daten

Da der vermessene Kristall Blättchengeometrie und eine Dichte > 4 hatte, war mit einer starken Verfälschung der gemessenen Intensitäten durch Absorption zu rechnen. Daher waren unbedingt Korrekturmaßnahmen erforderlich. Wegen ihrer zu geringen Dicke (ca. 0,02 mm) konnten die Kristalle nicht zu einer Kugel geschliffen werden. Da nur bei einfachen geometrischen Verhältnissen der Einfluß der Absorption rechnerisch ermittelt werden kann, mußte ein empirisches Verfahren zur Absorptionskorrektur angewendet werden.

Von Huber und Kopfmann (36) wurde eine experimentelle Methode zur Absorptionskorrektur für 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer entwickelt. Sie beruht darauf, daß man die Durchlässigkeit des Kristalls in den verschiedenen Richtungen experimentell bestimmt und gilt in guter Näherung für alle Kristallformen, wenn $\mu \cdot d \leq 4$ ist. Obwohl diese Bedingung in unserem Fall nicht erfüllt war ($\mu \cdot d$ liegt je nach Kristallorientierung zwischen 5 und 50), wurden trotzdem die notwendigen Messungen durchgeführt, weil für uns keine anderen Korrekturmöglichkeiten zur Verfügung standen.

Zur praktischen Bestimmung der Transmission für die verschiedenen Positionen θ , χ und ψ wurde die Reflexintensität einiger ausgewählter Netzebenenscharen hkl bei jeweils verschiedenen ψ -Winkeln bestimmt. ψ ist dabei die Winkeleinstellung der Netzebene bei Drehung um ihre Normale. Die ausgewählte Netzebene wurde zu diesem Zweck zunächst in Reflexionsstellung gebracht. Da beim Durchdrehen einer Netzebene um ihre Normale von $\psi = 0$ bis $\psi = 360^\circ$ nicht alle Richtungen im Kristall erfaßt werden, muß dieses Verfahren an mehreren Netzebenen durchgeführt werden. Es wurden insgesamt 30 Reflexe verwendet.

Aus diesen Meßdaten können die Korrekturfaktoren für die Absorption in Abhängigkeit von θ , χ und Φ berechnet werden. Da jedoch die Rechenprogramme, die zur Auswertung der Meßergebnisse notwendig sind, nicht zugänglich waren, mußte mit der vereinfachten Methode nach Furnas (37) gearbeitet werden. Sie berücksichtigt allein die Φ -Stellung des Kristalls, liefert jedoch nur für Kristalle, die eine annähernde Kugelgestalt besitzen, vernünftige Korrekturfaktoren.

Im Verlauf der Drehung einer Netzebene um γ , die in normaler Reflexionsstellung einen χ -Wert $\neq 90^\circ$ hat, ändern sich alle drei Winkelpositionen θ , χ und Φ . Im Idealfall bleibt für Reflexe, deren χ -Wert gleich 90° ist, θ und χ konstant, Φ durchläuft die Werte $0 - 360^\circ$. Dabei durchlaufen die Intensitäten einer Netzebene eine Kurve, die ein Maximum bei der Kristallstellung mit der geringsten Absorption und ein Minimum bei der Stellung mit der größten Absorption aufweist. Die gemessenen Intensitäten eines Reflexes beim Durchdrehen um γ wurden auf die stärkste Intensität normiert, und die relativen Intensitäten als Funktion von Φ graphisch dargestellt (Abb. 6).

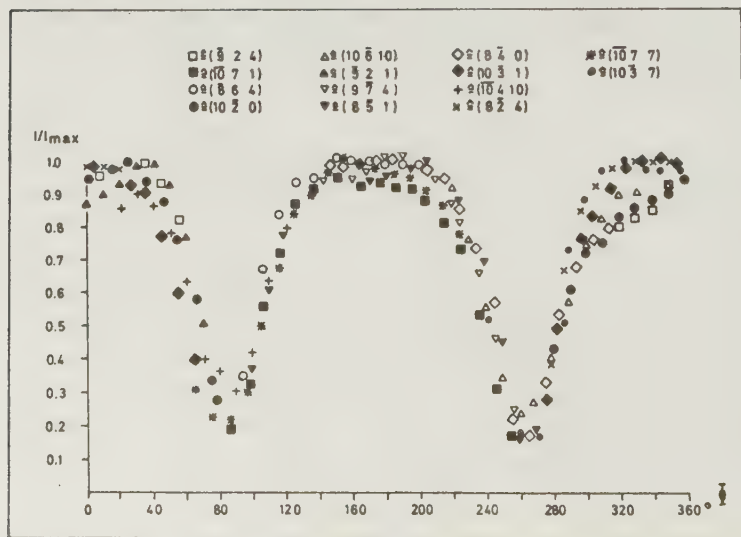


Abb. 6: Abhängigkeit der Intensität einiger Reflexe vom Winkel Φ bei der Drehung um γ

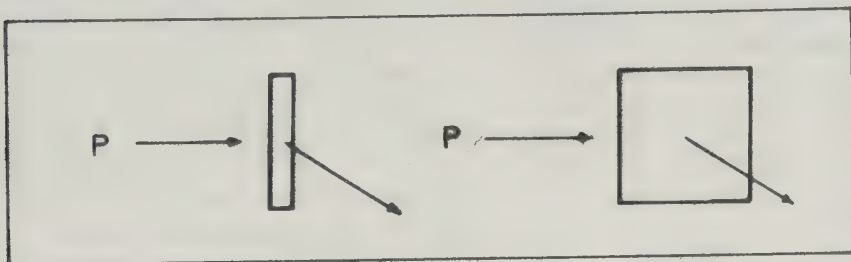
Die Kurve besitzt zwei scharfe Minima bei

$$\Phi = 85^\circ \text{ und } \Phi = 265^\circ$$

und zwei breite Maxima mit dem Schwerpunkt bei

$$\Phi = 175^\circ \text{ und } \Phi = 355^\circ.$$

Dies steht im Einklang mit der tatsächlichen Orientierung auf dem Diffraktometer.



$$\Phi = 175^\circ, 355^\circ$$

$$\Phi = 85^\circ, 265^\circ$$

Abb. 7: Stellung des Kristalles bei $\chi = 90^\circ$ bei verschiedenen Φ -Werten

Bei $\Phi = 175^\circ, 355^\circ$ ist die Weglänge des Röntgenstrahls kürzer als bei der Stellung $\Phi = 85^\circ, 265^\circ$. Dementsprechend geringer ist die Absorption in dieser Position.

Für blättchenförmige Kristalle liefert die quantitative Auswertung der Φ -Abhängigkeit der Absorption falsche Korrekturfaktoren. Eine qualitative Auswertung führt jedoch zur Unterscheidung von Bereichen mit starken und schwachen Absorptionseffekten. Nach diesen Kriterien wurden die gemessenen Reflexe in zwei Gruppen unterteilt.

- 1) Reflexe mit großen Absorptionsfehlern: $\Phi = 40^\circ - 130^\circ$,
 $220^\circ - 310^\circ$
- 2) Reflexe mit kleinen Absorptionsfehlern: $\Phi = 0^\circ - 40^\circ$,
 $130^\circ - 220^\circ, 310^\circ - 360^\circ$.

Die Reflexe der Gruppe 1 wurden eliminiert, die verbleibenden der Gruppe 2 wurden zu Sätzen aus symmetrisch gleichartigen Reflexen zusammengefaßt. Im rhomboedrischen Kristallsystem liegen Reflexe, deren Indizes h, k, i zyklisch vertauscht sind, gleiche Strukturfaktoren.

Es gilt als:

$$F(h, k, l) = F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) = F(k, i, l) = F(i, h, l) \text{ mit} \\ h + k + i = 0$$

Da Absorptionseffekte die Intensitäten herabsetzen, besitzt der Reflex von symmetrisch gleichwertigen mit dem größten F-Wert den geringsten Fehler. Diese Reflexe wurden ausgesucht und zu einem Datensatz zusammengestellt.

Im nächsten Schritt wurden die ausgewählten Reflexe hinsichtlich ihrer Winkelpositionen in θ und χ zu Gruppen zusammengefaßt. θ wurde in die Bereiche $0 - 20^\circ$ und $20^\circ - 40^\circ$ und χ in die Bereiche $0 - 45^\circ$ und $45^\circ - 90^\circ$ unterteilt. Daraus resultieren vier Reflexgruppen. Es kann angenommen werden, daß der Kristall beim Messen der Reflexe innerhalb einer Gruppe ähnliche Stellungen besaß und somit vergleichbare Absorptionseinflüsse aufweist. Diese Gruppen wurden mit eigenen Skalenfaktoren versehen.

Tab. 9: Stufenweise Zusammenfassung von AED-Reflexen zu Datensätzen mit ihren Winkelbereichen

Datensatz Nr.	Auswahlprinzip	θ	χ	Φ
1	-	0 - 40°	0 - 90°	0 - 360°
2	IUP = 0,8	0 - 40°	0 - 90°	0 - 360°
3	nach Φ -Bereichen	0 - 40°	0 - 90°	130° - 220° 310° - 40°
4	stärkste Reflexe aus symmetrisch gleichwertigen	0 - 40°	0 - 90°	130° - 220° 310° - 40°
5	Zusammenfassung in θ und χ -Bereiche	0 - 20°	0 - 45°	" "
		0 - 20°	45° - 90°	" "
		20° - 40°	0 - 45°	" "
		20° - 40°	45° - 90°	" "

Die verschiedenen Datensätze wurden entsprechend den jeweiligen Anforderungen zu Rechnungen verwendet. Der Datensatz mit den geringsten Absorptionsfehlern ist Nr. 5. Dieser wurde hauptsächlich zu Strukturfaktorenrechnungen benutzt. Zur Pattersonsynthese ist der Datensatz ungeeignet, da die eliminierten Reflexe dem Programm entsprechend mit $F = 0$ eingehen. Daher konnte nur der Satz Nr. 2 verwendet werden.

3.4. Aufstellung eines Strukturmodells aus den Daten der AED-Messung

3.4.1. Pattersonschnitte

Obwohl der Übergang von der rhomboedrischen zur hexagonalen Aufstellung zum dreifachen Elementarzellenvolumen führt, wurde er dennoch der besseren Übersicht halber vorgenommen. Für die Aufstellung eines Strukturmodells wurden Pattersonschnitte in der (U,V)-Ebene berechnet. Die auftretenden Pattersonmaxima ließen sich zwanglos in zwei Kategorien einteilen, deren Höhen sich wie 10 : 1 verhielten. Obwohl die niederen Maxima nicht willkürfrei zu deuten sind, muß angenommen werden, daß es sich um keine Metall-Metallabstände handelt. Diese bleiben somit auf die hohen Maxima beschränkt, die in der Tabelle 10 verzeichnet sind.

Tab. 10: Starke Maxima der Pattersonschnitte in Richtung der W-Achse

U	V	W	rel. Höhe
0	0	0.100	2500
0	0	0.200	2200
0	0	0.300	2100
1/6	1/3	0.033	2200
1/6	1/3	0.133	2200
1/6	1/3	0.233	2400
1/3	1/6	0.066	2400
1/3	1/6	0.166	3000
1/3	1/6	0.266	2400

Die einzelnen Höhen unterscheiden sich nur unwesentlich. Eine willkürfreie Zuordnung und Unterscheidung in Sr-Sr- bzw. Cr-Cr-Abstände ist deshalb nicht möglich. Die starken Maxima müssen daher als alle möglichen Metall-Metallabstände gedeutet werden.

3.4.2. Aufbau eines Strontium-Chrom-Teilgitters

Mit diesen Annahmen wurde das Strontium-Chrom-Teilgitter aufgebaut. Die Sauerstoffatome wurden unter Beachtung üblicher interatomarer Abstände hinzugefügt. Für Chrom ergab sich eine tetraedrische, für Strontium eine nicht sehr regelmäßige sechs- bzw. zehnfache Sauerstoffkoordination.

Zu einer anschaulichen Darstellung dieses Modells (hexagonale Elementarzelle) gelangt man, wenn man senkrecht zur c-Achse Schnitte durch die Metallatome legt. Die Strontiumatome verteilen sich auf 18, die Chromatome auf 12 jeweils verschiedene z-Parameter (Ebenen). Diese Abfolge ist in der Abbildung 8 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Sauerstoffatome verzichtet. Um trotzdem eine Vorstellung über die Sauerstoffkoordination der Metallatome zu gewinnen, wurden Symbole eingeführt. Die Koordinationszahl 4 wird mit T, 6 mit H und 10 mit D bezeichnet. Hinter dem Buchstaben befindet sich eine Zahl zwischen 1 und 3. Diese gibt die Anordnung der Metallatome in der (X, Y)-Ebene an, so wie sie in Abbildung 9 dargestellt ist. Demnach haben in Abbildung 8 Ebenen mit gleichen Indizes gleiche (x, y)-Parameter. Auf die gesamte Darstellung des Modells wurde verzichtet, da sich nach $z = 1/2$ die Atomanordnung wiederholt.

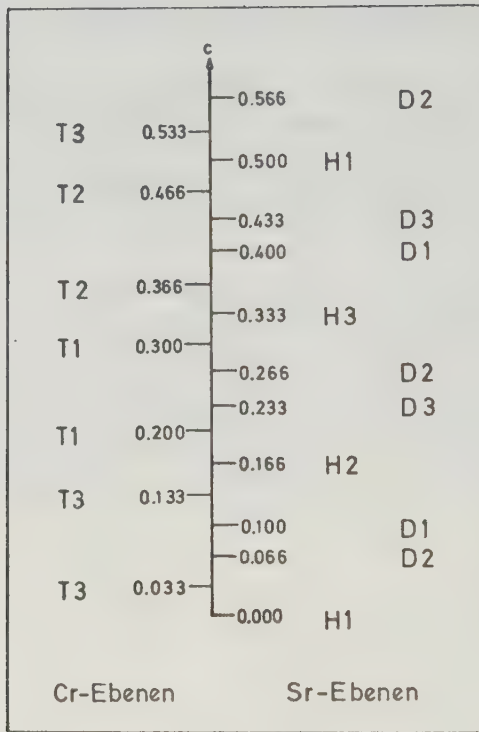


Abb. 8: Strontium- und Chromebenen senkrecht zur c-Achse

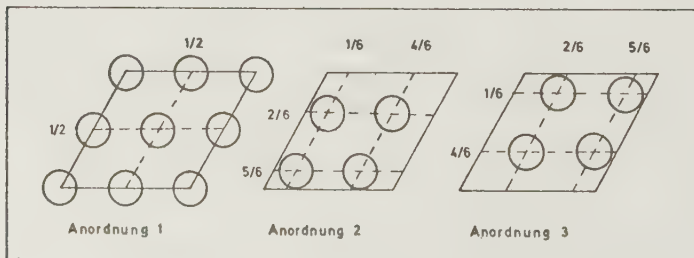


Abb. 9: (x, y)-Anordnung der Metallatome von Abb. 8

Der Inhalt der hexagonalen Elementarzelle hat die Zusammensetzung $\text{Sr}_{64.5 \pm 1.5}(\text{CrO}_4)_{48}$. Dementsprechend müssen die 12 Chromebenen mit jeweils vier Atomen besetzt werden. Die 18 Strontiumebenen weisen im Mittel dagegen nur 3.50 - 3.67 Atome auf entsprechend der Unsicherheit der Substanzformel. Bei einer statistischen Verteilung könnte die Elementarzelle 63 bis 66 Strontiumatome enthalten, bei einer definierten Lage jedoch nur 63 oder 66 Strontiumatome, weil in rhomboedrischen Raumgruppen die niedrigste Punktlage dreizählig ist.

3.4.3. Beziehung des Modells zur Struktur des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Füllt man die Strontiumebenen vollständig auf, so gelangt man zu der Zusammensetzung $\text{Sr}_{72}(\text{CrO}_4)_{48}$. Dies entspricht genau dem Inhalt von acht Elementarzellen des Strontiumchromat(V). Zwischen der Struktur dieser Verbindung und dem Modell für Strontiumchromat(V/VI) besteht nun eine enge Beziehung. Laut Angaben von Scholder (8) ist Strontiumchromat(V) dem $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ isotyp. Denkt man sich aus dem aufgefüllten Modell $1/8$ des Volumens herausgeschnitten, so hat man die gleiche Anordnung, die für Bariumphosphat von Zachariasen (11) angegeben wird. Die Elementarzelle von Strontiumchromat(V/VI) läßt sich demnach aus acht Elementarzellen des Strontiumchromat(V) zusammensetzen, wobei Leerstellen im Strontiumteilgitter vorhanden sein müssen. Die Anordnung der Leerstellen führt dann zu der beobachteten Vergrößerung der Elementarzelle. Wie oben ausgeführt, liegt die Zahl der Strontiumatome zwischen 63 und 66, demnach ist mit sechs bis neun Leerstellen zu rechnen. Es spricht also nichts gegen eine Annahme von acht Leerstellen in der großen Elementarzelle. Die beste Verteilung ist dann gegeben, wenn auf eine Elementarzelle Strontiumchromat(V) eine Leerstelle kommt. Sind die acht Leerstellen in der großen Elementarzelle so angeordnet, daß auf jede Leerstelle nach einer Translation um $+(1/2, 1/2, 1/2)$ ein Strontiumatom folgt, dann

kommt es zwangsläufig zu der beobachteten Verdopplung der Achsen von Strontiumchromat(V) und somit zur großen Elementarzelle des Strontiumchromat(V/VI).

3.4.4. Strukturfaktorenrechnungen in verschiedenen rhomboedrischen Raumgruppen

Das aufgestellte Strukturmodell läßt sich zwar in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ beschreiben, die aufgrund der beobachteten Auslöschungen möglich erscheint, jedoch führen die Strukturfaktorenrechnungen zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Sowohl bei einer statistischen Verteilung als auch bei einer definierten Anordnung der Strontiumatome werden die Überstrukturreflexe mit einem viel zu geringen F-Wert berechnet. Daher wurde das Modell in der Raumgruppe mit der nächst niedrigeren Symmetrie ($R\bar{3}m$) aufgestellt. Zur Beschreibung des Metallatomgitters werden die Punktlagen $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(0, 0, z)$ und $(x, \bar{x}, z)$ herangezogen. Für das Chromgitter kommen folgende Parameter zur Anwendung:

$$(0, 0, 0.200), (1/2, 1/2, 0.200), \\ (0, 0, 0.700), (1/2, 1/2, 0.700).$$

Das Strontiumgitter setzt sich aus folgenden Punktlagen zusammen:

$$(0, 0, 0), (0, 0, 0.100), (1/2, 1/2, 0.100), \\ (0, 0, 1/2), (0, 0, 0.600), (1/2, 1/2, 0.600).$$

Aufgrund des Strontiumdefizits dürfen aber nicht alle Punktlagen besetzt sein. Eine statistische Verteilung kommt auch innerhalb dieser Raumgruppe nicht in Frage, da die Strukturfaktoren für Reflexe mit ungeradzahligem Indizes (Überstrukturreflexe) mit einem F-Wert berechnet werden, der kaum von null verschieden ist. Für eine definierte Anordnung der Strontiumatome ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. 66 Strontiumatome lassen sich z.B. so beschreiben, daß alle Punktlagen außer einer sechszähligen

(0, 0, z) besetzt werden. Die Strukturfaktorenrechnung ergibt dabei einen R-Wert von 0.34. Gibt man die Atomparameter zur Verfeinerung frei, so führt dies zu einer Verbesserung des R-Wertes auf 0.20, wobei sich die Parameter nur geringfügig verändern. Da die Achsen jedoch sehr groß sind, bedingt eine Änderung von $\Delta z = 0.01$ bereits eine Verschiebung um 0.4 Å. Dies führt dazu, daß einige Metallsauerstoffabstände erheblich unter den in der Literatur angegebenen Werten liegen. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn die beiden dreizähligen Punktlagen (0, 0, 0) und (0, 0, 1/2) nicht besetzt werden, bzw. wenn man von 63 Strontiumatomen (Nichtbesetzen einer drei- und sechszähligen Punktlage) in der Elementarzelle ausgeht.

Beschreibt man das Modell in einer rhomboedrischen Raumgruppe von niedrigerer Symmetrie, so ergibt sich eine höhere Zahl freier Parameter und somit mehrere Möglichkeiten, die Strontiumatome definiert anzuordnen. Atome, die um einen Translationsbeitrag von 1/2 in den drei Raumrichtungen voneinander entfernt sind, können sich nun gegeneinander verschieben. Dadurch wird eine statistische Verteilung rechnerisch möglich gemacht.

Strukturfaktorenrechnungen, selbst in der Raumgruppe R 3, führten jedoch zu keiner Festlegung der Strontiumatome bzw. der Strontiumleerstellen. Sie sprechen aber auch nicht gegen das aufgestellte Strukturmodell. Bei einer freien Verfeinerung der Metallatome verschieben sich die Parameter nur unwesentlich aus ihrer ursprünglichen Lage, so daß eine völlig andere Anordnung dieser Atome schlecht denkbar wäre.

Wie bereits gesagt, entspricht die Grundstruktur im wesentlichen dem tertiären Strontiumphosphat. Strukturrechnungen, die mit diesen Atomparametern (11) gerechnet wurden, zeigen, daß diese Annahme durchaus berechtigt ist. Mit 300 Reflexen, die einer kleinen Elementarzelle entsprechen, gelangt man zu einem R-Wert von 0.28. In diesem Zusammenhang läßt sich deutlich zeigen, daß die

Blättchengestalt des Kristalls zu einer erheblichen Verfälschung der Röntgenintensität führt. Wie bereits erläutert (vgl. 3.3.4.), lassen sich die Reflexe selektieren, die nur geringe Absorptionsfehler besitzen. Mit 50 derartigen Reflexen wurde ein R-Wert von 0.18 erhalten. Dabei ändern sich die Atomparameter gegenüber der vorangegangenen Berechnung nur geringfügig. Daß der R-Wert noch relativ hoch liegt, ist nicht erstaunlich, da die Reduzierung der Elementarzelle auf 1/8 ihres Volumens nur bedingt richtig ist. Es geht nämlich die geforderte Defektstruktur verloren, was Auswirkungen auf die berechneten Intensitäten hat.

Die Tatsache, daß die Reflexe mit geradzahligen Indizes relativ gut auf die Struktur von Strontiumchromat(V) passen, kann nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß die erhaltenen schwarzen Kristalle nichts anderes als Strontiumchromat(V) repräsentieren. Als Argument gegen eine solche Ansicht lassen sich folgende Befunde anführen:

1. Mehrere Einkristalle lieferten den Beweis für die große Elementarzelle.
2. Die Substanzformel ist hinreichend weit von der für $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ verschieden.
3. Die Dichten unterscheiden sich um ca. 6%.

Strukturmodelle, die von einer anderen Abfolge der Strontium- und Chromebenen ausgehen als in der Abbildung 8 dargestellt bzw. die auf völlig anderen Strukturprinzipien basieren, liefern wesentlich schlechtere R-Werte (ca. 0.60). Sie sind daher noch unwahrscheinlicher als die angenommene Defekt-Bariumphosphatstruktur. Daß dennoch keine ausreichende Bestätigung durch Struktur-faktorenrechnung gewonnen werden konnte, liegt wohl hauptsächlich an den Fehlern, die bei der Messung der Intensitäten infolge der Absorption in Kauf genommen werden mußten. Wie in Abschnitt 3.3.4. gezeigt wurde, konnten die Reflexe nur in Klassen eingeteilt werden, die gleiche Absorptionsfehler besitzen. Dadurch wird zwar

das Problem der Absorption nicht gelöst, aber man erhält Datensätze mit nur relativ geringen Fehlern. Dabei müssen jedoch Reflexe und deren Informationen eliminiert werden, was bei einer Elementarzelle mit 31 bis 94 unabhängigen Parametern (je nach verwendeter Raumgruppe) problematisch ist.

3.5. Beziehung von Strontiumchromat(V/VI) zum Phasendiagramm SrO/Cr₂O₃/O₂

Für den experimentellen Befund, daß äquimolare Mischungen aus $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ und SrCrO_4 (Bruttoformel $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$) nicht zu einer einheitlichen Phase reagieren, konnte keine ausreichende Erklärung gefunden werden. Röntgenographisch wurde lediglich nachgewiesen, daß zwischen 1000° C und 1400° C Strontiumchromat(V) neben Strontiumchromat(VI) vorliegt, jedoch kann angenommen werden, daß die eingesetzten Verbindungen bei 1200° C teilweise reagiert haben. Eine Identifizierung von Strontiumchromat(V/VI) neben $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ und SrCrO_4 ist relativ schwierig. Da auf den verwendeten Zählrohrdiffraktometeraufnahmen die Überstrukturreflexe von Strontiumchromat(V/VI) nicht zu beachten sind, erscheinen nur die Interferenzen von Strontiumchromat(V) und Strontiumchromat(VI). Als Hinweis für eine Umsetzung kann die Abnahme der Intensitäten der SrCrO_4 -Reflexe angesehen werden, weil nach einer quantitativen Umsetzung diese Phase röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen ist. Ein Minimum an Strontiumchromat(VI) tritt nun bei den Gemischen in Erscheinung, die bei 1200° C getempert wurden, wobei ein starkes Zusammensintern der Probe festgestellt wurde. Bei einer Temperaturerhöhung auf ca. 1250° C ist das Gemisch bereits teilweise geschmolzen, während bei Temperaturen knapp unterhalb von 1400° C der Schmelzpunkt der Mischungen erreicht wird.

Im Gegensatz dazu bilden sich die Kristalle des Strontiumchromat(V/VI) bis ca. 1380° C, vorausgesetzt, daß sie eine schwer

schmelzbare strontiumoxidreiche Unterlage vorfinden. Diese Voraussetzung erklärt den scheinbaren Widerspruch, der sich aus dem Phasendiagramm $\text{SrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ (Luft) ergibt (vgl. Abb. 10).

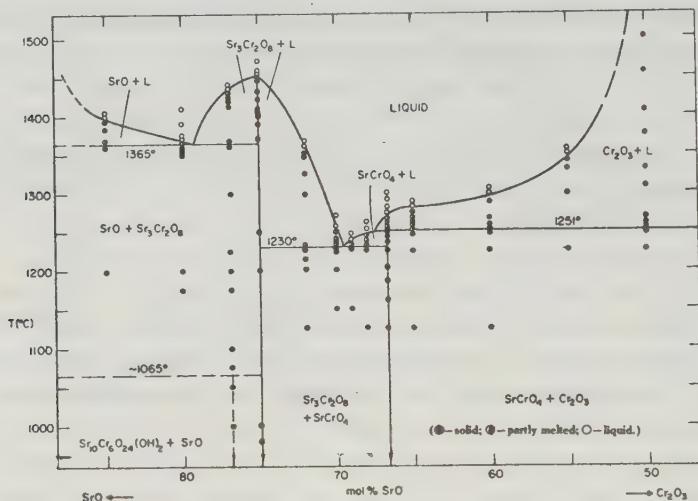


Abb. 10: Phasendiagramm $\text{SrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Luft}$

Nach Untersuchungen von Negas (30) existieren im System $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ unter Sauerstoff ab ca. 700°C und an Luft ab ca. 1065° nur die Verbindungen $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ und SrCrO_4 . Diese Phasen besitzen bei 1230°C ein Eutektikum. Ab dieser Temperatur ist im System $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{O}_2$ eine einheitliche Phase $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$ nicht stabil. Vielmehr ist im Bereich der Zusammensetzung $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ bis $\text{Sr}_{2.33}(\text{CrO}_4)_2$ nur festes $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ neben der flüssigen Mischung $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ beständig. Im Kontakt mit der Schmelze kann somit $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$ nicht existieren, was voll mit unseren Befunden an Pulvermischungen mit der oben genannten Stöchiometrie im Einklang steht.

Unterhalb 1230°C sollten nach Negas festes $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ und festes SrCrO_4 nebeneinander beständig sein. In Übereinstimmung damit wurden bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1230°C über die Gas-

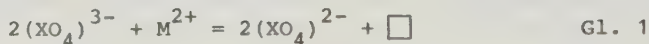
phase schwarze Kristalle erhalten, die gelbe Einschlüsse aufweisen. Diese ziehen sich in Form von Bändern senkrecht zur Blättchenebene durch den Kristall und haben eine Dicke von ca. 0.005 bis 0.01 mm. Die Anzahl und die Orientierung der Bänder zueinander ist recht verschieden. Teilweise verlaufen sie in fast paralleler Richtung zueinander, in manchen Fällen schneiden sie sich unter einem Winkel von annähernd 60° , jedoch gibt es auch Kristalle, die eine völlig willkürliche Richtung der Bänder aufweisen. Die gelben Anteile, die ihrer Farbe nach Strontiumchromat(VI) sind, betragen jedoch höchstens 10 Vol.% und sind mit Wasser eluierbar, während die schwarzen Bereiche nur unwesentlich angegriffen werden. Pulverdiagramme von solchen Kristallen zeigen Reflexe von Strontiumchromat(V) und Strontiumchromat(VI). Bei Drehkristallaufnahmen um die Blättchennormale ließ sich eine c-Achse von nur 20 Å ermitteln. Neben den Schichtlinien, die dem Strontiumchromat(V) zugeordnet werden können, erscheinen Einkristallreflexe von Strontiumchromat(VI), das schief zur Drehachse orientiert ist. Sowohl für das Strontiumchromat(V) als auch für das Strontiumchromat(VI) muß aus der Schärfe der Röntgenreflexe eine hohe kristalline Ordnung angenommen werden.

Obwohl die untersuchten Strontiumchromat(V/VI)-Kristalle optisch einheitlich schwarz waren, könnten sie dennoch Strontiumchromat(VI)-Einschlüsse besessen haben. Sie müßten aber das oben beschriebene röntgenographische Verhalten zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Daß es sich bei den beobachteten Überstrukturreflexen von Strontiumchromat(V/VI) nicht um SrCrO_4 -Interferenzen handeln kann, geht aus dem Kristallsystem von Strontiumchromat(VI) hervor. Da dies ein monoklines Gitter mit der Raumgruppe $P 2_1/n$ besitzt (24), müßten Reflexe auftauchen, für die die Rhomboederbedingung nicht gilt. Dies ist aber in keinem Fall beobachtet worden.

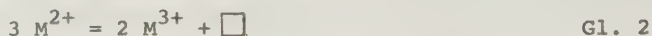
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß entsprechend den durchgeführten Untersuchungen Strontiumchromat(V/VI) als eine einheitliche Phase aufzufassen ist, die in einer Defekt-Bariumphosphatstruktur kristallisiert.

4. Strontiumphosphat-chromat(VI), eine stoffliche Variante des Strontiumchromat(V/VI)

Verbindungen mit einer Defekt-Ba₃(PO₄)₂-Struktur, die wie das Strontiumchromat(V/VI) zwei- und dreiwertige (XO₄)⁻-Anionen enthalten,



sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Hingegen sind einige Phasen bekannt, bei denen die Kationenleerstellen dadurch zustandekommen, daß ein Teil der zweiwertigen Metallatome durch dreiwertige nach dem Schema



ersetzt werden. Nach Le Flem und Olazcuaga (38) kann im Gitter des Strontium- und des Bariumvanadats (Verbindungen mit Ba₃(PO₄)₂-Struktur (39)) das Erdalkalimetall bis zu 33.3 Atom% durch das Lanthan ersetzt werden. Dabei gelangt man zu den Phasen M_{3-x}La_{2x/3}(VO₄)₂ mit 0 < x ≤ 1. Obwohl das Ca₃(VO₄)₂ nicht mit dem Ba₃(PO₄)₂ isotyp ist (40), kann entsprechend der oben genannten Autoren durch das Einführen von Lanthan in einem engen Bereich (0.8 ≤ x ≤ 1) eine Defekt-Ba₃(PO₄)₂-Struktur stabilisiert werden. Von einer Überstruktur der Verbindungen M₂La_{0.67}(VO₄)₂ (M = Ca, Sr, Ba) und der entsprechenden Bi-haltigen Phasen (41), die ihrer Bruttoformel nach dem Strontiumchromat(V/VI) gleichkommen, wird in den zitierten Arbeiten nichts berichtet. Es muß jedoch betont werden, daß zur Charakterisierung dieser Phasen keine Einkristallaufnahmen verwendet wurden.

Im folgenden wurde versucht, weitere Verbindungen mit einer Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur herzustellen, die sich vom Strontiumchromat(V/VI) ableiten. Dabei sollte das Chromat(V) durch Phosphat, Vanadat und Arsenat ersetzt werden. Vom sterischen Gesichtspunkt her erschien AsO_4^{3-} und VO_4^{3-} mit M-O Abständen von 1.63 Å bzw. 1.67 Å (42), dem CrO_4^{3-} mit 1.66 Å (11) am ähnlichsten. Aus röntgenographischen Gründen wurde jedoch zuerst das Phosphat ($\text{P-O} = 1.56 \text{ Å}$ (11)) eingesetzt, weil bei einer Reaktion von $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ mit MCrO_4 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) die Ausgangs- und die Endprodukte am einfachsten zu unterscheiden sind. Dabei wurden $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Mischungen in dem stöchiometrischen Bereich verwendet, der durch die Fehlergrenze der Substanzformel von Strontiumchromat(V/VI) ($\text{Sr}_{2.68 \pm 0.06}(\text{CrO}_4)_2$) vorgegeben ist. Es wurde angenommen, daß die überschüssige Komponente röntgenographisch erfaßbar und somit eine exakte Festlegung der Stöchiometrie möglich ist. Zunächst wurden jedoch äquimolare Strontiumphosphat/Strontiumchromat(VI)-Gemische untersucht, die der Zusammensetzung $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ entsprechen.

4.1. Der zeitliche Verlauf der Reaktion $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und SrCrO_4 bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1400°C

Eine Reaktion zwischen Strontiumphosphat und Strontiumchromat(VI) setzt bereits ab ca. 1050°C ein. Dabei wird eine hexagonale Phase ausgebildet, die etwas größere Achsen als Strontiumphosphat besitzt. Daneben wird unverbrauchtes $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ nachgewiesen. Bei 1150°C traten zusätzlich schwache Reflexe auf, die sich nicht zuordnen ließen. Röntgenographisch reine Phasen konnten in diesem Temperaturbereich aus äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen nicht erhalten werden. Daraufhin wurden zwischen 1200°C und 1400°C Reihenversuche durchgeführt. Das Ziel war die Darstellung der reinen hexagonalen Verbindung und die Untersuchung der Phase, deren Reflexe nicht gedeutet werden konnten. Dazu wurden die Proben je-

weils kurze Zeit an Luft getempert, durch Herausziehen aus dem Ofen abgeschreckt, verrieben und röntgenographisch untersucht. Die beiden stärksten Reflexe der Ausgangsverbindungen und deren Reaktionsprodukte liegen bei Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung im Bereich $2\theta = 20 - 35^\circ$. Zur Beurteilung der Reaktion genügte es daher, von den getemperten Proben nur in diesem Winkelbereich Zählrohrdiffraktometeraufnahmen anzufertigen. Die Abbildung 11 zeigt die Röntgendiagramme der Umsetzung $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCrO}_4$ bei 1200°C an Luft in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die Auswertung dieser Röntgendiagramme ließ eine halbquantitative Verfolgung des Reaktionsablaufes zu. Bei der Umsetzung ergaben sich als röntgenographisch differenzierbare Phasen $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, eine damit homeotype hexagonale Phase mit größeren Gitterkonstanten und eine kubische Phase. SrCrO_4 war bereits nach kurzen Reaktionszeiten röntgenographisch nicht mehr erkennbar.

Ein Vergleich der Pulverdiagramme ist jedoch für eine Aussage über die relative Zusammensetzung der Mischung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit nur schlecht geeignet. Daher wurde eine übersichtlichere graphische Darstellung gewählt, die nur die Intensität jeweils einer charakteristischen Linie der drei Phasen berücksichtigt. Dazu wurden die Höhen der stärksten Reflexe der kubischen Phase (3 1 0), der hexagonalen Phase (0 1 5) und des Ausgangsproduktes $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (0 1 5) addiert und die Summe gleich 100 gesetzt. Der Anteil der einzelnen Hauptreflexe wurde als Maß für den Gehalt der zugehörigen Phase am erhaltenen Reaktionsprodukt angesehen.

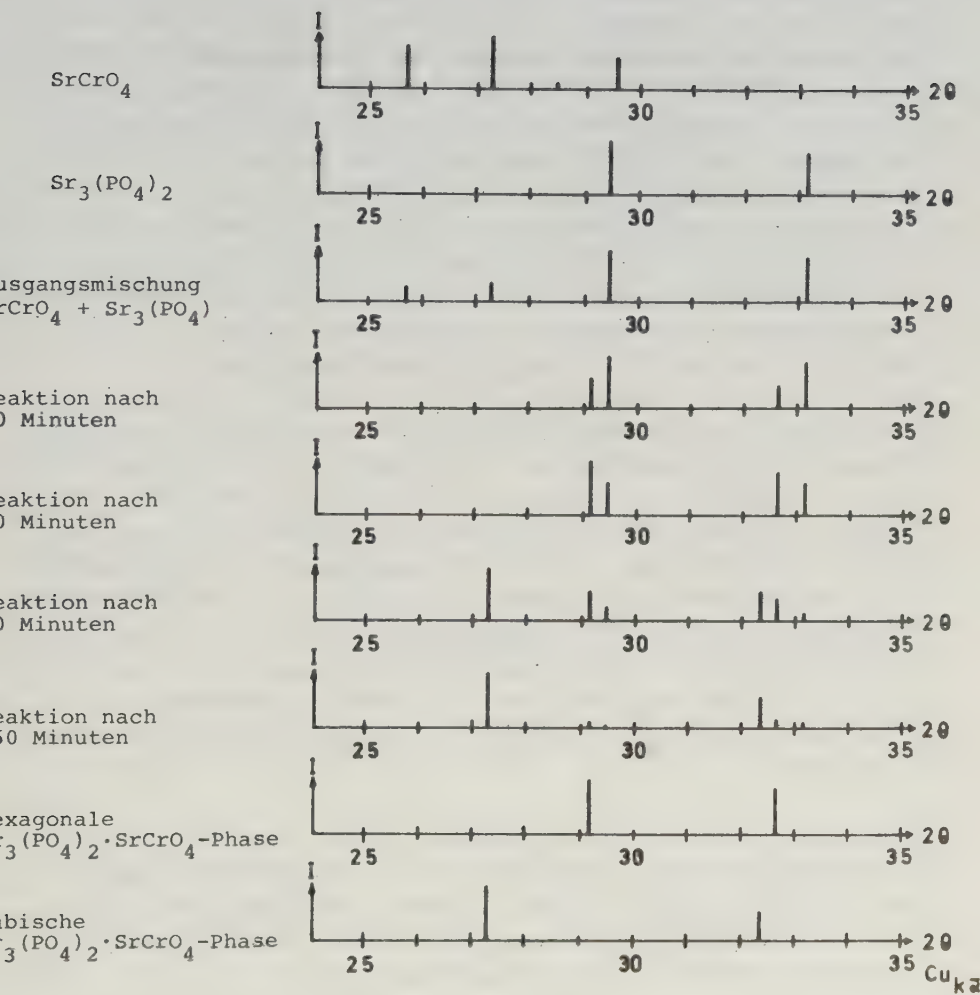


Abb. 11: Pulverdiagramme der Reaktion $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCrO}_4$ bei 1200°C in Abhängigkeit der Reaktionszeit

In Abbildung 12 sind die relativen Röntgenintensitäten gegen den Logarithmus der Temperzeit aufgetragen. Bei jeder Messung wurden die Proben innig verrieben. Vergleicht man die ermittelten Kurven, so findet man zu Beginn der Temperperiode eine Charakteristik, die von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird, wenn man, was leicht verständlich ist, von der Erhöhung der Umsetzungsrate absieht. Der Reaktionsverlauf bis zum Maximum der kubischen Phase ($\square$) ist durch eine stetige Abnahme der $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ -Intensität, eine Zunahme der neuen hexagonalen Phase ($\triangle$) (Vorgang I) bis zu einem Maximum, das schließlich durch die Bildung der kubischen Phase (Vorgang II) wieder abgebaut wird, gekennzeichnet. Die hexagonale Phase mit dem Symbol ($\triangle$) zeigt somit alle Merkmale eines Reaktionszwischenproduktes.

Eine Auswertung der Kurven mit dem Ziel, Aussagen über die Reaktionsordnung zu erhalten, war nicht möglich, da die Röntgenintensitäten nicht durch Eichreihen kalibriert wurden. Jedoch auch im Falle einer quantitativen Mengenanalyse (43, 44) ist dieser Versuch relativ problematisch, da mit jedem Meßpunkt ein so massiver Eingriff in das Reaktionsgeschehen verbunden ist, daß die kinetischen Voraussetzungen für den gesamten betrachteten Zeitraum nicht als hinreichend konstant angesehen werden können. Wie eigene Untersuchungen ergeben haben, ändert sich die Zusammensetzung während einer bestimmten Temperzeit entsprechend der Häufigkeit des Verreibens.

Qualitativ läßt sich aber einwandfrei feststellen, daß bei Temperaturen von 1200°C bis 1400°C aus äquimolaren Mischungen von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und SrCrO_4 zunächst eine metastabile hexagonale Phase und aus dieser eine bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1400°C offenbar stabilere kubische Phase entsteht.

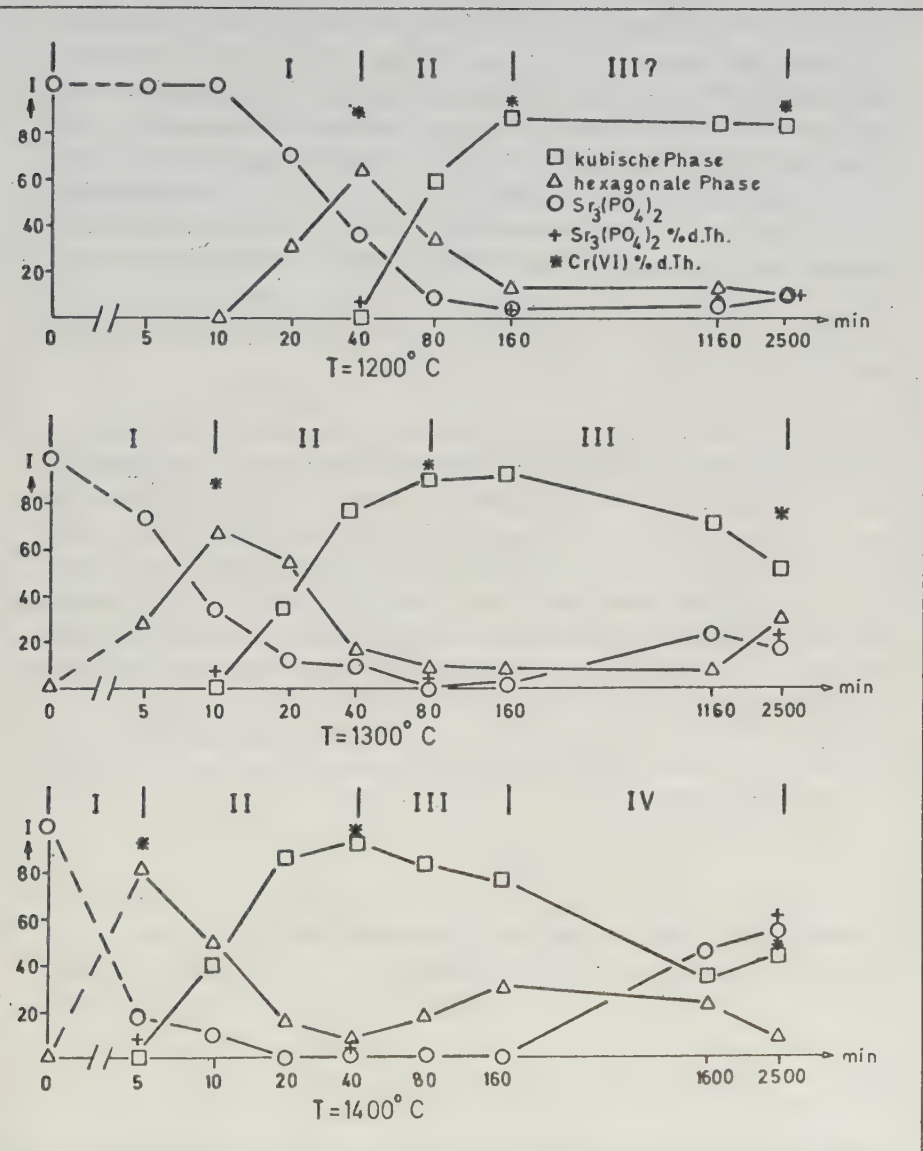
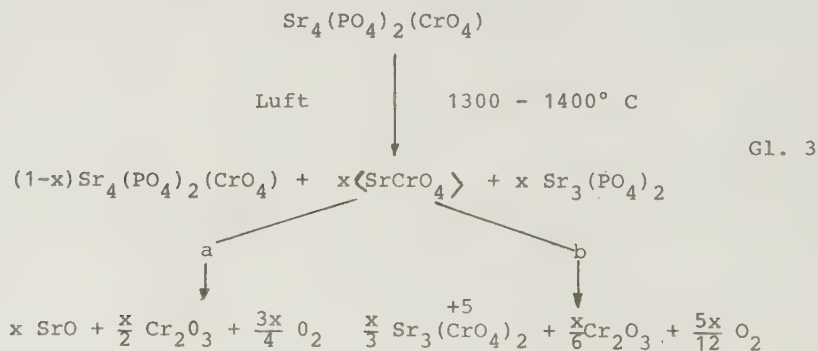


Abb. 12: Reaktion von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCrO}_4$ an Luft

Dieses recht einfache Bild wird kompliziert, wenn die Temperzeiten ausgedehnt werden. Dann scheinen sich die Stabilitätsverhältnisse umzukehren, die kubische Phase verschwindet zugunsten der hexagonalen Phase und dies umso rascher, je höher die Temperatur ist. Allerdings erfolgt dieser Inversionsvorgang III um Größenordnungen langsamer als die vorausgehenden Vorgänge I und II. Während bei 1200° C Vorgang III nicht erkennbar wird, muß bei 1400° C nach 160 Minuten Temperzeit eine weitere Änderung der Reaktionsmerkmale verzeichnet werden. Der hier einsetzende Vorgang IV wird durch das Wiederauftreten von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ -Linien und durch einen Rückgang von kubischer und hexagonaler Phase charakterisiert.

Mit den Vorgängen III und IV ist eine zunehmende Farbänderung von grünlich-gelb nach grün zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, daß das eingesetzte Strontiumchromat(VI) im Laufe der Reaktion durch das Abdampfen von Chromoxid in geringem Umfang zerfallen ist. Die geringe Geschwindigkeit der Vorgänge III und IV läßt sich gut mit der Verdampfungsrate von Cr_2O_3 an Luft (33) in Zusammenhang bringen. Die Entstehung von Chrom(III)-oxid und das erneute Auftreten von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ kann vereinfacht auf zweierlei Art vor sich gehen (Gl. 3).



Version a) der Gleichung 3 liefert nur Chrom(VI) und Chrom(III), während die andere Version zusätzlich Chrom(V) bildet. Röntgenographisch sind nur die kubische, die hexagonale Phase mit der Zusammensetzung $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und das Strontiumphosphat erkennbar. Während es einige Beispiele dafür gibt, daß SrO und auch Cr_2O_3 , wenn sie hochdispers in Gemischen ausgeschieden werden, röntgenamorph und damit nicht erkennbar sind, müßte Strontiumchromat(V) (Version b) mit dem Strontiumphosphat unter Erhöhung der Gitterkonstanten feste Lösungen bilden.

Folgende Fragen waren somit zu klären:

1. Zerfällt $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ nach Version a) oder nach Version b)?
2. Kann ein solcher Zerfall für die Verlagerung der Stabilität zugunsten der hexagonalen Phase verantwortlich sein?

Gegen Version b) spricht, daß Strontiumchromat(V) weder als reine Phase noch als feste Lösung mit $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ nachzuweisen war. Wie eigene Untersuchungen ergeben haben, ändern sich die Achsen mit dem Molenbruch aus $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ so stark, daß ab $X = 0.1$ eine sichere Identifizierung möglich ist. Für die Version a) spricht auch die chemische Analyse, bei der säurelösliches Chromat(VI) titriert, und der unlösliche Rückstand gravimetrisch erfaßt wurden. Das so angereicherte $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ließ sich röntgenographisch identifizieren.

Beide Chromwerte (Tab. 11) wurden auf den Chromgehalt der Mischung (in %) bezogen. In der 5. Spalte der Tabelle ist der Gehalt an freiem $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (in % des Gesamtgehaltes) als Differenz des Wertes von Spalte 3 auf 100 angegeben.

Tab. 11: Chromgehalt aus Cr(VI)-Titration und Cr_2O_3 -Gravimetrie und freies $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Strontiumphosphat-chromat(VI)-Ansätzen nach verschiedenen Zeit-Temperatur-Kombinationen

Probe	Vorgang	Cr aus Cr(VI)-Titration % Cr d. Th.	Cr aus Cr_2O_3 -Gravimetrie % Cr d. Th.	freies $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ in % Gesamtgehalt
1200° C 40 min	I	92	8	8
180 min	II	92	5	8
2500 min	III	91	8	9
1300° C 10 min	I	95	7	5
70 min	II	92	7	8
2400 min	III	77	11	23
1400° C 5 min	I	89	12	11
40 min	II	96	10	4
2500 min	III/IV	43	42	57

Die Werte der Tabelle 11 stehen mit den Kurven der Abbildung 12 im Einklang, soweit die Vorgänge II, III oder IV in Betracht gezogen werden. Bei 1200° C und 1300° C wird nach Vorgang I dagegen röntgenographisch weit mehr freies $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ gefunden, als es nach dem Gehalt an Chromat(VI) zu erwarten wäre. Die Diskrepanz nimmt von 1200° C nach 1400° C auf nahezu Null ab. Eine zwanglose Erklärung dafür ist eine noch nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe.

Der Zerfall von Strontiumphosphat-chromat(VI) nach Version a) scheint entsprechend der durchgeführten Untersuchungen der plausiblere zu sein. Er erfordert aber das Vorliegen von freiem SrO neben Cr_2O_3 , was den bisherigen Erfahrungen im System $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Luft widerspricht. Daher ist anzunehmen, daß SrO nicht in freier Form vorliegt, sondern feste Lösungen mit $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (8) bzw. mit den Phasen Strontiumphosphat-chromat(VI) bildet. Auch ein Einbau

von Sr^{2+} ins Gitter dieser Verbindungen unter entsprechender Änderung der Wertigkeit von Chrom wäre denkbar. Wie aus Abschätzungen hervorgeht, würden sich die Achsen dabei nur so geringfügig vergrößern, daß dies bei dem angewendeten röntgenographischen Verfahren (Diffraktometeraufnahmen im Bereich $2\theta = 25 - 35^\circ$) nicht zu erfassen gewesen wäre. Als andere Alternative wäre denkbar, daß totgebranntes SrO vorliegt, das nicht mehr in der Lage ist (wie z.B. BaO) mit anderen Produkten zu reagieren. Eine eindeutige Lösung des Problems konnte jedoch nicht erbracht werden. Dagegen wurde versucht, experimentell zu klären, warum sich die kubische Phase zugunsten der hexagonalen zurückbildet (Vorgang III). Da als gesichert angesehen werden kann, daß der Zerfall durch eine Verdampfung von Chromoxid eingeleitet wird und da in den Reaktionsprodukten Chrom(III)-oxid nachgewiesen werden konnte, lag der Verdacht nahe, daß Cr_2O_3 bzw. CrO_x für die Rückbildung der hexagonalen Phase verantwortlich ist.

Zur Klärung dieser Frage wurden äquimolare $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemische bei 1400°C in Gegenwart von festem Chrom(III)-oxid getempert (in einem Korundschiff wurde Cr_2O_3 beidseitig neben der Mischung angeordnet). Als Kontrollversuch wurde ein Teil der gleichen Mischung zuerst ohne und anschließend mit Cr_2O_3 bei der selben Temperatur geglüht. Den Reaktionsverlauf dieser Umsetzung zeigt die Abbildung 13.

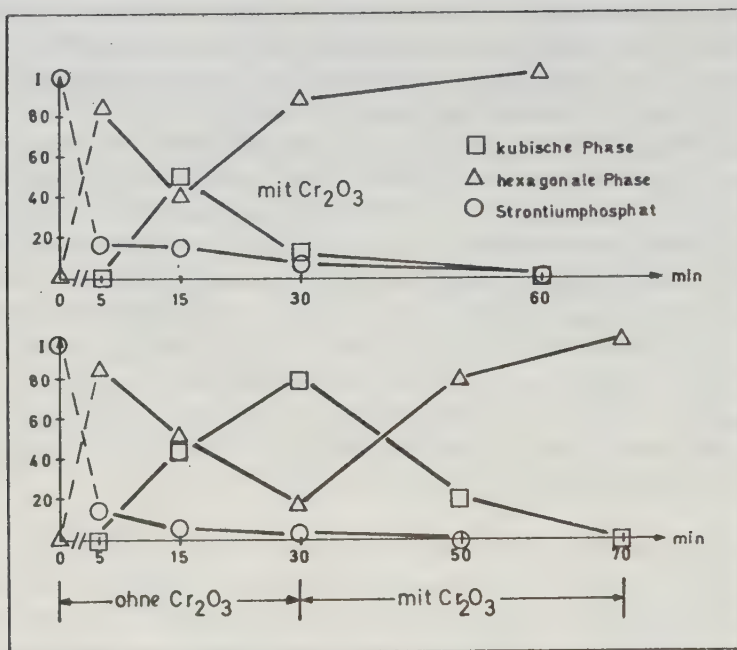


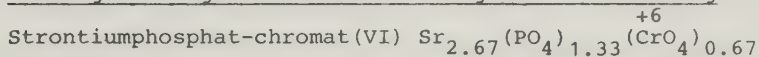
Abb. 13: Reaktion $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SrCrO}_4$ bei 1400°C an Luft
mit und ohne Anwesenheit von Cr_2O_3

Nach 15 Minuten Temperzeit ist noch kein Einfluß von Chrom(III)-oxid auf den Verlauf der Reaktion festzustellen, jedoch nach weiteren 15 Minuten tritt dieser deutlich in Erscheinung. Während ohne Cr_2O_3 die kubische Phase nach 30 Minuten als Hauptprodukt erscheint (Abb. 13b), haben sich in Gegenwart von Chrom(III)-oxid die Verhältnisse umgekehrt und die hexagonale Phase ist das vorherrschende Produkt (Abb. 13a). Diese Verbindung kann nach weiteren 30 Minuten in röntgenographisch reiner Form erhalten werden.

Tempert man das Gemisch, das die kubische Phase als Hauptprodukt enthält (30 Minuten Reaktionszeit ohne Cr_2O_3 , Abb. 13b), weitere 40 Minuten unter dem Einfluß von Cr_2O_3 , so sinkt der Gehalt der kubischen Phase ab und die hexagonale Verbindung bildet sich zurück. Dieser Reaktionsverlauf entspricht in seiner Charakteristik weitgehend den Vorgängen I - III, die beim Tempern von äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen an Luft während längerer Reaktionszeiten beobachtet wurden (vgl. Abb. 12).

Der Abbildung 13 zufolge entsteht die hexagonale und die kubische Phase wechselseitig, je nach dem ob Cr_2O_3 in der Nähe war oder nicht. Die Tatsache, daß nach 15 Minuten Reaktionszeit noch kein Einfluß von Chrom(III)-oxid zu verzeichnen war, läßt sich zwanglos mit der Verdampfungsrate von Cr_2O_3 an Luft (33) in Einklang bringen. Auf welche Weise die Stabilisierung zugunsten der hexagonalen Phase zustande kommt, ließ sich jedoch nicht schlüssig ermitteln. Damit stellt sich die Frage nach den strukturellen Unterschieden zwischen der hexagonalen und der kubischen Phase.

4.2. Bildung und Eigenschaften der hexagonalen Verbindung



Die hexagonale Verbindung Strontiumphosphat-chromat(VI) kann aus äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen bei 1400°C unter dem Einfluß von CrO_x in röntgenographisch reiner Form erhalten werden. Der nur geringe Glühverlust (ca. 0.3%) spricht dafür, daß sich während der Reaktion die eingesetzte Stöchiometrie nicht verändert hat. Der gefundene Chrom(VI)-wert von 7.7% paßt gut zu dem theoretischen Gehalt von 7.9%. Die gelbgrüne Substanz ist quantitativ in zwei normaler Salzsäure löslich.

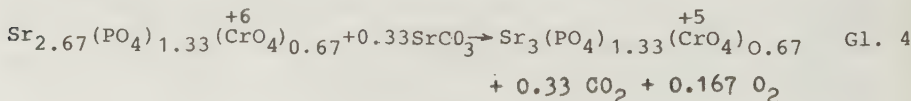
Die hexagonale Phase mit der Bruttoformel $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+6}$ ist mit der in Abschnitt 3 besprochenen Verbindung Strontium-chromat(V/VI) $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+5+6}$ isotyp oder zumindest

homeotyp. Sie besitzt wie diese eine Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur (Leerstellen im Strontiumteilgitter) und weist ungefähr die gleiche Diskrepanz zwischen berechnetem additiven und beobachtetem Molvolumen auf. Mit Guinieraufnahmen läßt sich ebenso wie beim Strontiumchromat(V/VI) eine Superzelle (vgl. Tab. 41) nachweisen. Die kristallographischen Daten dieser beiden Verbindungen sind in der Tabelle 12 einander gegenübergestellt.

Tab. 12: Kristallographische Daten von Strontiumchromat(V/VI) und von Strontiumphosphat-chromat(VI)

	$\text{Sr}_{2.67}^{+5}(\text{CrO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	$\text{Sr}_{2.67}^{+6}(\text{PO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$
a (Å)	11.158 (9)	10.91 (1)
c (Å)	40.37 (4)	39.78 (4)
c/a	3.618 (8)	3.647 (7)
V_E (Å ³)	4352 (6)	4096 (8)
V_m (cm ³)	109.2 (3)	102.9 (3)
$V_{m_{\text{add}}}$ (cm ³)	107.1	101.1
MG (g)	456.6	437.7
D_x (g/cm ³)	4.26 (1)	4.26 (1)
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	4.35	4.33

Setzt man Strontiumphosphat-chromat(VI) mit Strontiumcarbonat entsprechend der Gleichung



um, so entsteht eine Mischphase vom Typ des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Oxidationsstufe des Chrom ist dabei von +6 auf +5 übergegangen, die Farbe entsprechend von gelbgrün nach mittelgrün.

4.3. Bildung und Eigenschaften der kubischen Verbindung
 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$, die ein bisher unbekannter Vertreter
des Eulytin-Typs ist

Die kubische Phase Strontiumchromat-phosphat(VI) läßt sich röntgenographisch rein aus äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen bei 1400°C unter Sauerstoffatmosphäre (35 Minuten Temperzeit) darstellen. Sie besitzt die typisch gelbe Chromat(VI)-Farbe und ist quantitativ in zwei normaler Salzsäure löslich.

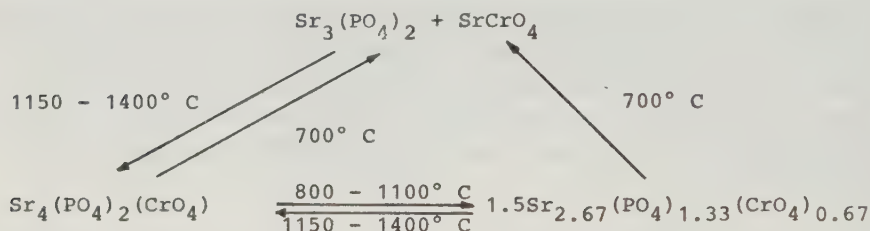
Die kubische Phase ließ sich entsprechend der Größe der Gitterkonstanten und dem Gang der relativen Intensitäten aller Reflexe (vgl. Tab. 44) dem Strukturtyp des Eulytins $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ zuordnen. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß die XO_4 -Tetraeder mit den Metallatomen eine verzerrt oktaedrische Sauerstoffkoordination ausbilden.

Das Wismutorthosilicat, ein Mineral, das nach Breithaupt (1827) den Namen Eulytin trägt, ist das einzig natürliche Beispiel für diesen Strukturtyp. In den letzten 20 Jahren haben sich mehrere Arbeitskreise (41, 42, 45 - 53) mit der Herstellung und Untersuchung von Vertretern dieses Strukturtyps befaßt. Bis jetzt sind etwa 100 synthetische Eulytine beschrieben worden. Der Grund für dieses Interesse besteht einmal darin, daß der Eulytintyp zu einer Kristallklasse ($\bar{4}3m$) gehört, in der Piezoelektrizität auftreten kann (54) und zum zweiten, weil er stofflich ungemein variabel ist und z.B. als Matrix für luminiszenzaktive Ionen (41, 55, 56), insbesondere für seltene Erden, vorteilhaft erscheint.

Für den interessierten Leser wurde daher im Anhang 8.3 (Seite 118) eine kurze Ausführung zum Thema Eulytin vorgesehen. Trotz der Aktivität, die dem Eulytintyp zuteil geworden ist, gibt es bis 1975 nur einen einzigen chromathaltigen Vertreter, nämlich $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ (45).

4.4. Bedingungen für die Umwandlung der hexagonalen in die kubische Modifikation und umgekehrt

Der Eulytin $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ ist eine typische Hochtemperaturverbindung, die im Bereich von $1150 - 1400^\circ \text{C}$ stabil ist, während sie sich bei Temperaturen von $800 - 1100^\circ \text{C}$ in die hexagonale Phase $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ mit Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur umwandelt. Diese zerfällt dann bei ca. 700°C in die Ausgangskomponenten $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und SrCrO_4 .



Der Übergang der Hochtemperaturphase in die Tieftemperaturverbindung ist mit einer Vergrößerung der Dichte und einer Erniedrigung der Symmetrie verbunden. In der Tabelle 13 sind die kristallographischen Daten dieser beiden Verbindungen einander gegenübergestellt.

Tab. 13: Kristallographische Daten der kubischen und der hexagonalen Strontiumphosphat-chromat(VI)-Phase

	Hochtemperaturphase $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ kubisch $a = 10.310(4) \text{ \AA}$	Tieftemperaturphase $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ hexagonal $a = 10.91(1) \text{ \AA}$ $c = 39.78(4) \text{ \AA}$
$V_E \text{ (}\text{\AA}^3\text{)}$	1096(1)	4096(8)
Z	4	24
$V_m \text{ (cm}^3\text{)}$	165	102.9
$V_{m_{\text{add}}} \text{ (cm}^3\text{)}$	151.6	101.1
$MG \text{ (g)}$	656.6	437.7
$D_x \text{ (g/cm}^3\text{)}$	3.97(8)	4.26(1)
$\bar{D}_x \text{ (g/cm}^3\text{)}$	4.33	4.33

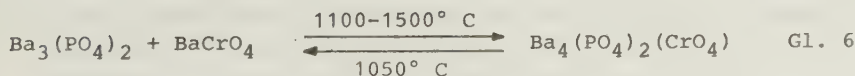
5. Bariumphosphat-chromat(VI), $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$, eine monotrope Variante des Strontiumphosphat-chromat(VI)

Die nächstliegende Variante des Strontiumphosphat-chromat(VI)-Typs war mit den übrigen Erdalkali-Ionen zu erwarten. Mit Ca- und mit Mg-Ionen war unter keinen zugänglichen Reaktionsbedingungen eine homologe Verbindung zu erzielen. Dies ist verständlich, da die Phosphate und die Chromate(VI) von Calcium und Magnesium keine isotypen Verbindungen von Strontiumphosphat bzw. von Strontiumchromat(VI) sind (11, 23, 24, 57).

5.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$

Dagegen reagieren äquimolare $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4$ -Gemische bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1500°C an Luft zu einer kubischen Phase mit Eulytinstruktur. Diese Verbindung ist unabhängig von der Temperatur und der Reaktionszeit rein gelb gefärbt und quantitativ in zwei normaler Salzsäure löslich. Der gefundene Chrom(VI)-Wert (6.09%) stimmt sehr gut mit dem theoretischen von 6.08% überein. Im Gegensatz zur analogen Strontiumverbindung ist diese Phase auch bei 1400°C während langer Temperzeiten (80 Stunden) thermisch stabil. Die Verdampfungsverluste betragen hierbei weniger als 0.5 Gew.%.

Bariumphosphat-chromat(VI) weist alle Kennzeichen einer Hochtemperaturverbindung auf. Es verfällt bei Temperaturen unterhalb 1050°C in Verbindungen mit höherer Dichte und geringerer Symmetrie, in unserem Fall in die Ausgangsverbindungen $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und BaCrO_4 . In der Tabelle 14 sind diese Daten zusammengefaßt.



Tab. 14: Kristallographische Daten von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und von den Zerfallsprodukten $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und BaCrO_4

	$\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	BaCrO_4
	kubisch $a = 10.706(9) \text{ \AA}$	hexagonal (11) $a = 5.601 \text{ \AA}$ $c = 21.002 \text{ \AA}$	orthorhombisch (24) $a = 9.105 \text{ \AA}$ $b = 5.541 \text{ \AA}$ $c = 7.343 \text{ \AA}$
$V_E \text{ (\AA}^3\text{)}$	1222.7	570.6	370.5
$V_m \text{ (cm}^3\text{)}$	184.6	114.5	55.8
$V_{m_{\text{add}}} \text{ (cm}^3\text{)}$	170.3	-	-
$D_x \text{ (g/cm}^3\text{)}$	4.58	5.26	4.54

Die Bariumverbindung ist also nicht in einer hexagonalen Defektstruktur wie die Strontiumverbindung isolierbar. Als einleuchtender Grund dafür könnte die Größe des Ba^{2+} -Ions ($1.34 \text{ \AA}$ gegenüber $1.12 \text{ \AA}$ beim Sr^{2+}) anzusehen sein. Leerstellen im Ba-Teilgitter der hexagonalen Phase würden demnach eine Disproportionierung in die Komponenten $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und BaCrO_4 zur Folge haben.

5.2. Mischphasen vom Typ $\text{Ba}_{4-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ mit $M = \text{Sr, Pb}$

Während bei der Bildung des Eulytins $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ das hexagonale Zwischenprodukt $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ auftritt, ist dies bei der Bariumverbindung und den Mischphasen $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ für $x \leq 3.5$ nicht der Fall. Dagegen kann für $x = 3.75$ die hexagonale Defektphase beobachtet werden. Jedoch ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in die kubische Phase (Reaktionsverlauf vgl. Abb. 14) wesentlich größer als bei der reinen Strontiumverbindung (vgl. Abb. 12, Seite 49). Mit zunehmendem Bariumgehalt verschiebt sich der Stabilitätsbereich der kubischen Phase zu niedrigeren

Temperaturen. Während der Eulytin $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ erst ab ca. 1200°C beständig ist, können die Mischphasen ab 12.5 Mol. % Ba^{2+} ($x = 0.5$) bereits bei 1100°C erhalten werden. Dabei geht mit wachsendem Gehalt an Ba^{2+} die Farbe von gelbgrün nach gelb über. Dies entspricht der größeren thermischen Stabilität von BaCrO_4 an Luft.

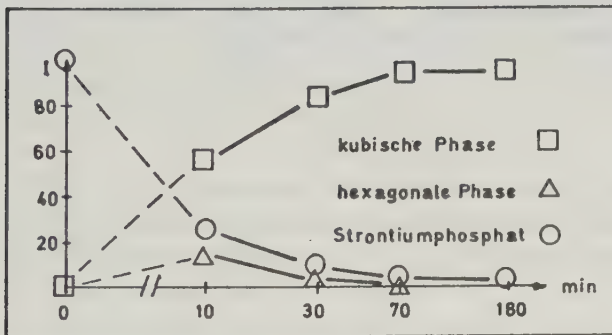


Abb. 14: Reaktionsverlauf bei der Bildung von $\text{Sr}_{3.75}\text{Ba}_{0.25}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ an Luft bei 1200°C

Die Pulverdiagramme von $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und $\text{Sr}_3\text{Ba}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und die kristallographischen Daten dieser Reihe befinden sich auf Seite 132/3. In der Abbildung 15 sind die Achsen und die Molvolumina graphisch dargestellt.

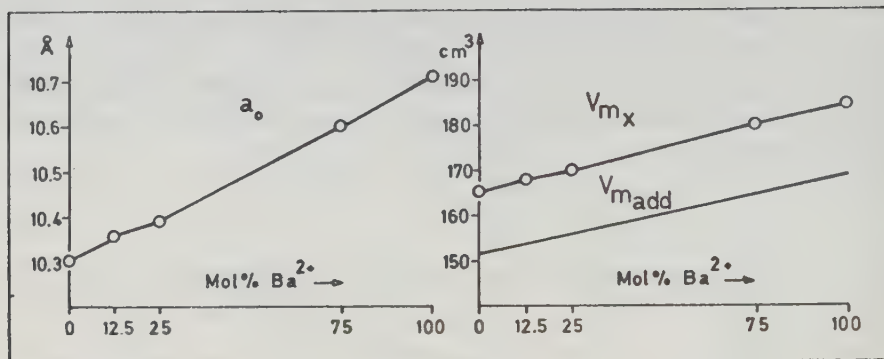
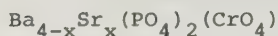


Abb. 15: Achsen und Molvolumina der Mischphasen



Die Achsen der Mischphasen liegen auf der Interpolationsgeraden der reinen Verbindungen. Die röntgenographischen Molvolumina sind um ca. 10% größer als die additiven Molvolumina aus den Ausgangsverbindungen.

Ersetzt man in der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ ein Bariumatom durch Blei, so gelangt man zu der kubischen Mischphase $\text{Ba}_3\text{Pb}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$. Sie ist goldgelb gefärbt und übertrifft in ihrer Intensität alle übrigen Chromate(VI). Ihre a -Achse liegt recht genau auf der Interpolationsgeraden der Verbindungen $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ (45) und $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ (Abb. 16).

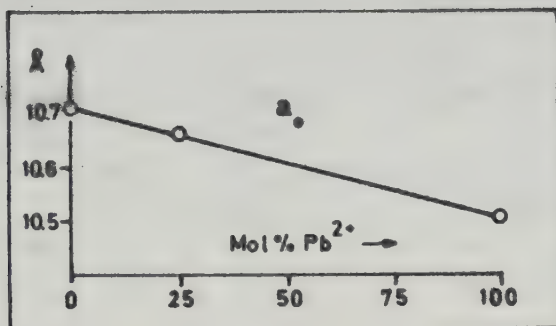
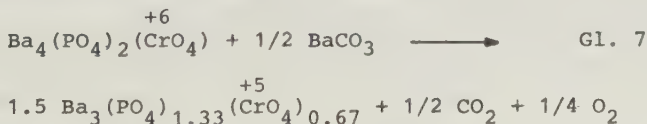


Abb. 16: a-Achsen von $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$

Dagegen gelang die Synthese einer einheitlichen Mischphase der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Pb}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ nicht. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen gibt es keine Hinweise auf eine mögliche kubische oder hexagonale Verbindung.

5.3. Reaktionen von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ zu Phosphat-chromat(V bzw.V/VI)-Mischphasen vom Typ $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$

Die nur in der Eulytinstruktur existierende Verbindung Barium-phosphat-chromat(VI) kann nach der Reaktionsgleichung



zu einer festen Lösung aus $2/3$ Mol $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und $1/3$ Mol $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ reagieren. Die hexagonalen Gitterkonstanten ($a = 5.63 \text{ \AA}$, $c = 21.10 \text{ \AA}$) liegen recht genau auf den Interpolationsgeraden der reinen Verbindungen (Abb. 17).

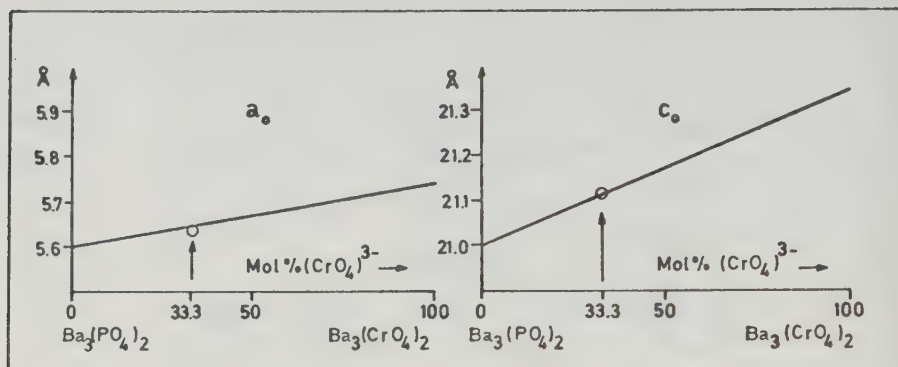


Abb. 17: Achsen von Bariumphosphat-chromat(V)-Mischphasen nach der Vegardschen Beziehung und röntgenographisch bestimmte Werte für $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 1.33 $(\text{CrO}_4)^{3-}$ 0.67

Der mit der Reaktion verbundene Übergang von Chromat(VI) nach Chromat(V) läßt sich außer an der beobachteten Farbänderung (gelb $\rightarrow$ grün) sehr einfach im Infrarotspektrum erkennen, da sich die Banden von $(\text{CrO}_4)^{2-}$ und $(\text{CrO}_4)^{3-}$ im Bereich von $700 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig voneinander unterscheiden lassen (66-70) (vgl. 8.2.). Obwohl eine quantitative Auswertung dieser Spektren wegen der sehr breiten Banden nicht möglich war, ergab sich dennoch eine brauchbare Methode zur qualitativen Bestimmung der vorhandenen Oxoanionen (Abb. 18).

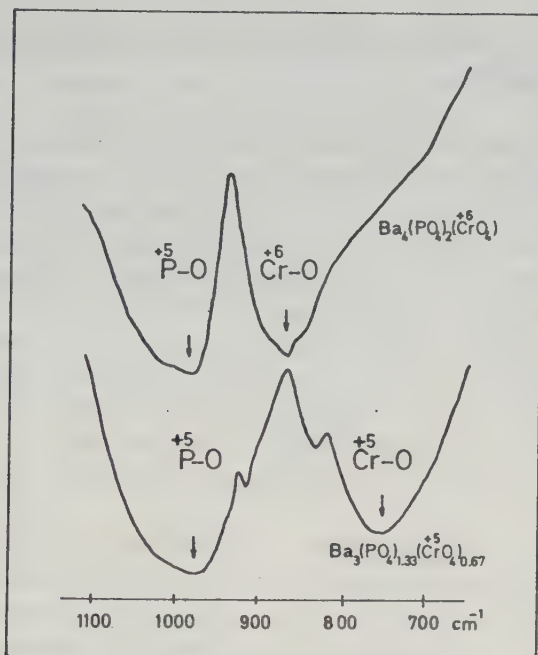
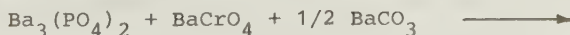


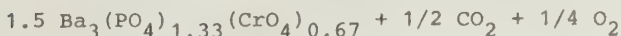
Abb. 18: IR-Spektren von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$

Der spektroskopische Befund, daß entsprechend Gleichung 7 eine chromat(V)-haltige Mischphase entsteht, läßt sich durch die Bestimmung des säurelöslichen Chrom(VI)-Wertes (vgl. S. 116) stützen die den theoretischen Gehalt von 5.6% ergab.

Die Gleichung 7 ist jedoch nicht willkürfrei, da die Umsetzung durch Aufheizen von Raumtemperatur an (es muß BaCO_3 zugemischt werden) eingeleitet wird. Somit wird ein Temperaturintervall durchlaufen ($T \leq 1050^\circ \text{C}$), in dem der Eulytin instabil ist und in die Ausgangskomponenten zerfällt. Damit kann auch folgende Reaktionsgleichung gelten:



Gl. 8

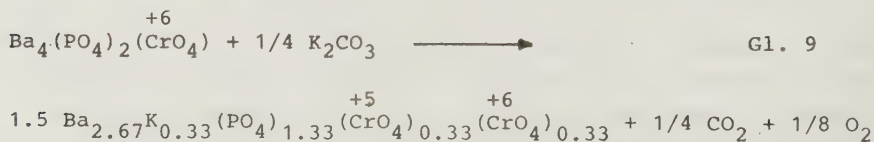


Es läge also eine Totalsynthese vor, die mit der Eulytinphase nicht korreliert ist.

Bei Temperaturen zwischen 800 und 1000° C ist dies sicherlich der Fall, jedoch führt eine Zersetzung in die Ausgangsprodukte nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne eines Hedvalleffektes. Dies geht daraus hervor, daß bei 1000° C auch nach 22 Stunden noch kein röntgenographisch reines Produkt erhalten werden konnte, während bei 1200° C nach 120 Minuten und bei 1300° C bereits nach 45 Minuten (Stabilitätsbereich des Eulytins 1100-1500° C) die röntgenographisch reine hexagonale Phase entsteht. Dabei konnten nur die Ausgangsphase (Eulytin) und das hexagonale Endprodukt, aber keine Verbindung, die mit Gleichung 8 in Einklang zu bringen wäre, beobachtet werden.

Daß beim Aufheizen des Gemisches auf 1200 bzw. 1300° C unter den verwendeten Versuchsbedingungen eine merkliche Zersetzung der kubischen Phase auftritt, ist nicht anzunehmen, da das Gemisch in relativ kurzer Zeit (ca. 2 Minuten) auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde. Vielmehr spielt bei dieser Reaktion die Zersetzung von BaCO_3 zu BaO eine wesentliche Rolle (bei 1350° C erreicht der CO_2 -Dissoziationsdruck 1 atm).

Für diese Ansicht sprechen auch die Reaktionsbedingungen beim Umsatz von Bariumphosphatchromat(VI) mit Kaliumcarbonat entsprechend folgender Gleichung:



Schon nach 2 Stunden bildet sich bei 1000° C ein röntgenographisch reines hexagonales Produkt. Die größere Reaktionsgeschwindigkeit ist sicherlich auf die geringere thermische Stabilität von K_2CO_3 (Smp. 894°C) gegenüber BaCO_3 zurückzuführen.

Durch die beschriebene Umsetzung mit Kaliumcarbonat gelangt man zu einer Mischphase vom $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typ, die Chromat(V) neben Chromat(VI) enthält. Sie ist hellgrün gefärbt und liegt in ihrer Abstufung zwischen der gelben Farbe der Ausgangsverbindung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\overset{+6}{\text{CrO}_4})$ und der grünen Farbe des Reaktionsproduktes mit Bariumcarbonat $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_{1.33}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_{0.67}$. Im Gegensatz zu dieser Verbindung zeigt die kaliumhaltige Phase im IR-Spektrum Chromat(V)- und Chromat(VI)-Banden (Abb. 19).

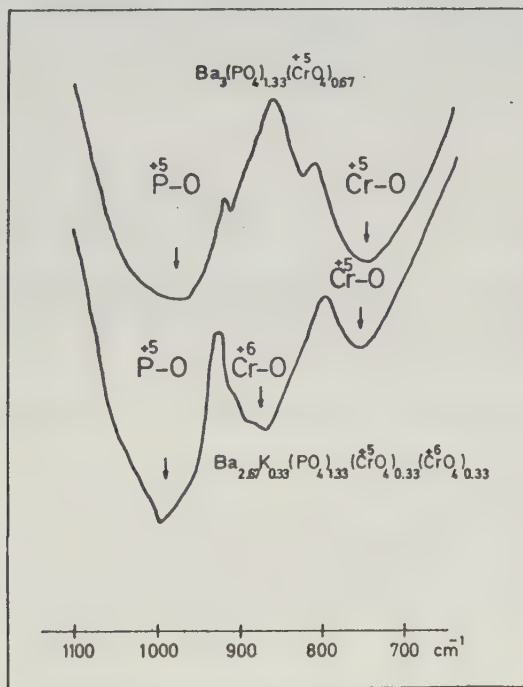


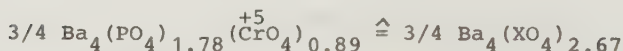
Abb. 19: IR-Spektren von $\text{Ba}_{2.67}\text{K}_{0.33}(\text{PO}_4)_{4.33}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_{4.33}(\overset{+6}{\text{CrO}_4})_{4.33}$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_{1.33}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_{0.67}$

Die Gitterkonstanten der kaliumhaltigen Phase ($a = 5.62 \text{ \AA}$, $c = 21.10 \text{ \AA}$) sind geringfügig kleiner als die der Bariumverbindung entsprechend dem etwas geringeren Ionenradius von $1.33 \text{ \AA}$ für K^+ gegenüber von $1.35 \text{ \AA}$ für Ba^{2+} . Die Röntgengichte von 5.03 g/cm^3 paßt gut zur pyknometrisch bestimmten von 4.97 g/cm^3 .

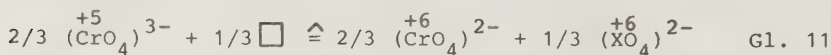
Wie die beiden Beispiele gezeigt haben, ist die Ambivalenz des Elements Chrom dafür verantwortlich, daß bereits geringe stoffliche Veränderungen zur Ausbildung neuer Strukturen führen. Es war daher interessant zu überprüfen, ob man mit sterisch und ladungsorientierten Überlegungen zu schlüssigen Voraussagen über mögliche Phasen gelangen kann.

5.4. Bildung quaternärer Mischphasen vom Typ $Ba_4(XO_4)_3$

Die im letzten Abschnitt beschriebenen hexagonalen Produkte lassen sich formal als "Defekteulytine" auffassen, die ein Defizit von $1/3(XO_4)$ -Einheiten haben, z.B.:

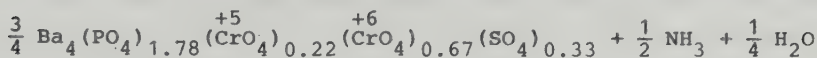
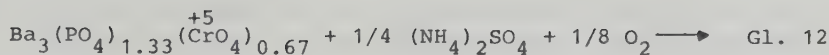


Wenn es gelingt, die fehlenden Anionen in Form von $(XO_4)^{2-}$ einzuführen ($X = Cr, S$), so müßte beim Entstehen eines Eulytins aus Elektroneutralitätsgründen ein Teil des vorhandenen Chromat(V) entsprechend



in Chromat(VI) übergehen.

Die hexagonale Mischphase Bariumphosphat-chromat(V) wurde stöchiometrisch mit Ammoniumsulfat entsprechend der folgenden Gleichung umgesetzt:



Da für den sulfathaltigen Eulytin ein ähnlicher Stabilitätsbereich wie für $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ zu erwarten war, wurde als Reaktionstemperatur 1200°C gewählt. Dabei zeigte sich jedoch, daß durch das Abdampfen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eine quantitative Umsetzung verhindert wurde. Dementsprechend ist auf den Röntgendiagrammen neben der erwarteten kubischen Phase auch die hexagonale Ausgangsverbindung zu erkennen.

Um eine quantitative Reaktion zu erreichen, wurden Ansätze mit überschüssigem Ammoniumsulfat durchgeführt. Dabei wurde anstelle von 0.25 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (vgl. Gl. 12) 0.35 und 0.5 Mol eingesetzt. Der Umsatz wurde röntgenographisch verfolgt. Außerdem wurde der Sulfatgehalt der Reaktionsprodukte und der Glühverlust während des Tempervorgangs bestimmt. Aus diesen Größen läßt sich die entstandene Menge der kubischen Phase berechnen (Tab. 15).

Tab. 15: Umsetzung von 1 Mol $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_{1.33}^{+5}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ mit unterschiedlichen Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei 1200°C

eingesetzte Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Mol)	vorhandene Menge $(\text{SO}_4)^{2-}$ aus Gravi- metrie (Mol)	abgedampfte Menge SO_4^{2-} aus Glüh- verlust (Mol)	entstandene Menge der kubischen Phase		Rönt- gendiagramm
			aus SO_4^{2-} Gravi- metrie (%)	aus dem Glühver- lust (%)	
0.25	0.13	0.15	52	44	hexago- nale und kubische Phase
0.35	0.19	0.15	76	80	
0.5	0.23	0.26	92	96	kubische Phase

Wie der Tabelle 15 zu entnehmen ist, wird bei einem stöchiometrischen Ansatz (0.25 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) nur ca. die Hälfte des Ammoniumsulfats zur kubischen Phase umgesetzt, der Rest dampft ab. Dagegen nimmt mit steigendem Überschuß an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die Menge der kubischen Verbindung zu, die bei der Verwendung der doppelten Menge Ammoniumsulfat röntgenographisch rein darstellbar ist (2 Stunden Temperzeit).

Führt man die Reaktion bei 1000°C durch, so wird zwar der Abdampfverlust zurückgedrängt, jedoch entsteht keine reine Eulytinphase, da man sich im Grenzbereich der Stabilität des Eulytins befindet. Jedoch kann man auch aus stöchiometrischen Gemischen eine reine Phase erhalten, wenn man zuerst ca. 2 Stunden bei 1000°C tempert und anschließend die Temperatur langsam auf 1200°C erhöht.

Die a-Achse der sulfathaltigen Phase ($a = 10.69(1)\text{ \AA}$), die Chromat(V) und Chromat(VI) enthält, ist etwas kleiner als die des Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytins (Tab. 14). Die röntgenographische Dichte beträgt 4.64 g/cm^3 , die pyknometrische läßt sich zu 4.51 g/cm^3 ermitteln. Die Anwesenheit von Chromat(V) und Chromat(VI) läßt sich eindeutig im IR-Spektrum nachweisen (Abb. 20).

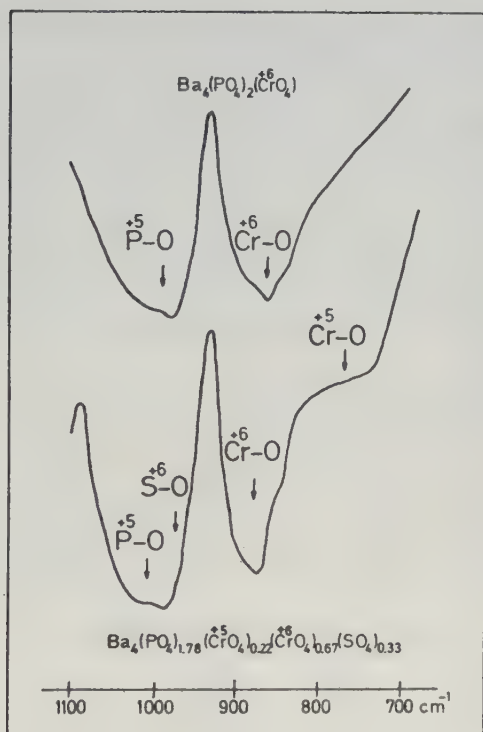
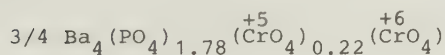
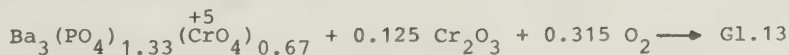


Abb. 20: IR-Spektren von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)^{+6}$ und von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_{1.78}(\text{CrO}_4)^{+5}_{0.22}(\text{CrO}_4)^{+6}_{0.67}(\text{SO}_4)^{+6}_{0.33}$

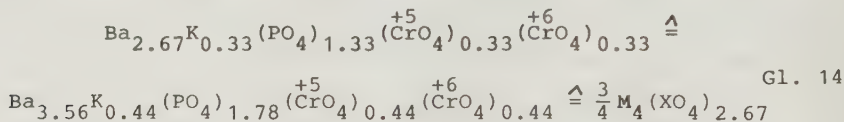
Ebenso wie mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ reagiert die hexagonale Mischphase Bariumphosphat-chromat(V) mit Cr_2O_3 an Luft zu einer kubischen Phase mit Eulytinstruktur.



Die Reaktion setzt bei 1100° C ein und liefert einen Eulytin, der geringfügig mit BaCrO₄ verunreinigt ist.

Wie gezeigt wurde, kann die hexagonale Verbindung Ba₃(PO₄)_{1.33}(CrO₄)_{0.67}⁺⁵ durch die Aufnahme von Sulfat bzw. Chromat(VI) in einen Eulytin der Form Ba₄(XO₄)₃ übergeführt werden. Dabei wird die zugeführte negative Ladung (1/3 XO₄²⁻) durch den Übergang von Chromat(V) nach Chromat(VI) kompensiert (vgl. Gl. 11). Eine bestimmte Menge Chromat(V) (2/3 CrO₄³⁻) scheint demnach die Voraussetzung für eine derartige Reaktion zu sein.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob eine entsprechende Umsetzung zu einem Eulytin stattfindet, wenn die hexagonale Phase einen geringeren Chromat(V)-Anteil enthält. Zur Untersuchung wurde die Verbindung Ba_{2.67}K_{0.33}(PO₄)_{1.33}(CrO₄)_{0.67} ausgewählt (vgl. Gl. 9), die Chrom zur Hälfte in den Oxidationsstufen +5 und +6 enthält. Normiert man diese Formel auf die "Defekteulytinformel"



so sieht man, daß nur 0.44 CrO₄³⁻ vorhanden sind. Dementsprechend können nicht mehr als 0.22 SO₄²⁻ aufgenommen werden. Dies führt zu der Formel M₄(XO₄)_{2.89} oder M_{4.15}(XO₄)₃. Wenn also die hexagonale Phase mit Ammoniumsulfat zu einem Eulytin reagiert, dann ist mit einer Defektstruktur zu rechnen.

Die Kaliumverbindung wurde mit überschüssigem (NH₄)₂SO₄ versetzt und bei 1000° C geglüht. Der Gewichtsverlust betrug dabei 3%. Der Vergleich mit dem theoretischen Wert (2.8%) beim Einbau von 0.22 SO₄²⁻ zeigt, daß in der Tat nur die Menge Sulfat aufgenommen wird, die durch den Chromat(V)-Gehalt vorbestimmt ist. Der Rest dampft ab. Die Farbänderung lindgrün → gelb zeigt optisch den Oxidationsstufenwechsel von +5 nach +6 an. Der experimentell

bestimmte Chrom(VI)-Gehalt von 5.2% steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 5.7%. Die kubische Phase zeigt im Gegensatz zur hexagonalen Ausgangsverbindung im IR-Spektrum neben Phosphat und Sulfat nur die Banden von Chromat(VI) (Abb. 21).

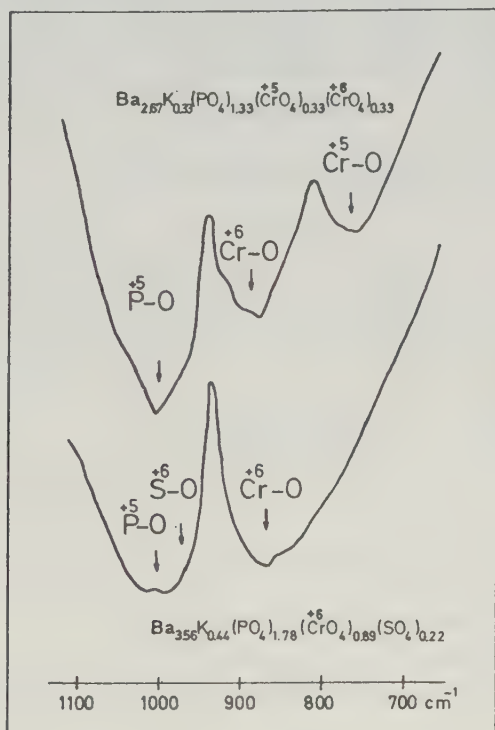
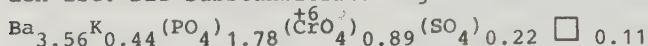


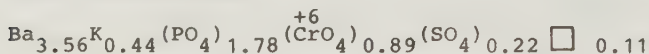
Abb. 21: IR-Spektren von $\text{Ba}_{2.67}\text{K}_{0.33}(\text{PO}_4)_{1.33}({}^{+5}\text{CrO}_4)_{0.33}({}^{+6}\text{CrO}_4)_{0.33}$
und von $\text{Ba}_{3.56}\text{K}_{0.44}(\text{PO}_4)_{1.78}({}^{+6}\text{CrO}_4)_{0.89}(\text{SO}_4)_{0.22}$

Die röntgenographisch reine Substanz läßt sich kubisch indizieren und besitzt Eulytinstruktur. Die Achsen haben den Wert $a = 10.70(2) \text{ \AA}$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt 4.25 g/cm^3 . Die röntgenographische Dichte für die Formel $M_4(XO_4)_2$ berechnet sich zu 4.33 g/cm^3 für die Formel $M_{4.15}(XO_4)_3$ zu 4.49 g/cm^3 . Es muß also angenommen werden, daß ein Defekteulytin mit Leerstellen in Anionenteilgitter entstanden ist. Die Substanzformel ergibt sich zu



5.5. Bariumphosphat-chromat(VI)-Defekteulytine

Verbindungen mit einer Defekteulytinstruktur sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Es war daher interessant zu untersuchen, ob entsprechende Phasen existieren, die eine einfachere Zusammensetzung besitzen als die im Absatz 5.4. besprochene Defekthase



Ersetzt man in dieser Verbindung das Kalium durch Barium, so muß aus Elektroneutralitätsgründen die entsprechende Menge $(SO_4)^{2-}$ durch $(YO_4)^{3-}$ ausgetauscht werden. Setzt man nun für $Y = P$, so kommt man zu einer Verbindung, die Barium als Kation und Phosphat und Chromat(VI) als Anion enthält. Zur Synthese dieser Verbindungen wurden entsprechende $Ba_3(PO_4)_2/BaCrO_4$ - und $Ba_4(PO_4)_2(CrO_4)/Ba_3(PO_4)_2$ -Gemische eingesetzt. Dabei kam man zu folgenden Ergebnissen:

Ein Mol Bariumphosphat-chromat(VI), $Ba_4(PO_4)_2(CrO_4)$, reagiert mit einem bzw. drei Molen Bariumphosphat, $Ba_3(PO_4)_2$, an Luft bei 1500° C nach drei Stunden zu gelben Verbindungen, die sich als Eulytinphasen identifizieren lassen. Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn man von den entsprechenden $Ba_3(PO_4)_2/BaCrO_4$ -Gemischen ausgeht. Während des Tempervorganges wurde ein Gewichts-

verlust von ca. 0.4% festgestellt. Dies bedeutet, daß mit keiner merklichen Veränderung der eingesetzten Stöchiometrie zu rechnen ist. Der gleiche Befund ergibt sich aus der jodometrischen Chrom(VI)-Bestimmung, wie der Tabelle 16 zu entnehmen ist.

Tab. 16: Chrom(VI)-Gehalt der Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytine mit Phosphatüberschuß

Mischung $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4$	eingesetzter Chrom(VI)-Gehalt %	gefundener Chrom(VI)-Gehalt %
2:1	3.6	3.4
4:1	1.95	1.9

Gegen die Annahme, daß röntgenamorphes $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ einen quantitativen Umsatz nur vorgetäuscht haben könnte, spricht die Größe der ermittelten Achsen. Wie die Tab. 17 zeigt, werden die Gitterkonstanten mit zunehmendem Phosphatgehalt kleiner ($V_{\text{PO}_4^{3-}} < V_{\text{CrO}_4^{2-}}$) und unterscheiden sich deutlich von den Gitterkonstanten des $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$.

Tab. 17: Achsen und Molvolumina der Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytine

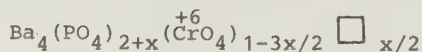
	a (Å)	$V_E (\text{\AA}^3)$
$\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$	10.706 (9)	1227 (3)
Mischung $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4=2:1$	10.673 (7)	1216 (2)
Mischung $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4=4:1$	10.635 (5)	1203 (2)

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen, daß einheitliche Phasen mit der eingesetzten Ausgangsstöchiometrie erhalten wurden. Das bedeutet aber, daß die dargestellten Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytine mit Bariumphosphatüberschuß ähnliche Abweichungen von der normalen Eulytinformel $M_4(XO_4)_3$ besitzen, wie die in Abschnitt 5.4. besprochene Verbindung. Dabei kann es sich sowohl um ein vollständig besetztes Kationenteilgitter mit Leerstellen im Anionengitter als auch um ein intaktes Anionenteilgitter mit Kationen auf Zwischengitterplätzen handeln. Diese Defektstrukturen besitzen verschiedene Dichten und können somit voneinander unterschieden werden. Die Tabelle 18 zeigt die möglichen Formeln des Defekteulytins, der aus Mischungen mit dem Molverhältnis $Ba_3(PO_4)_2/BaCrO_4=4:1$ erhalten wurde und die zugehörigen Dichtewerte.

Tab. 18: Mögliche Formeln des Defekteulytins der Mischung $Ba_3(PO_4)_2/BaCrO_4=4:1$ und die berechneten röntgenographischen Dichten

	Formel	$D_X (g/cm^3)$
Leerstellen im Anionenteilgitter	$Ba_4(PO_4)_{2.46}(CrO_4)_{0.31} \square_{0.23}$	4.52
Kationen auf Zwischengitterplätzen	$Ba_{4.33}(PO_4)_{2.66}(CrO_4)_{0.33}$	4.90

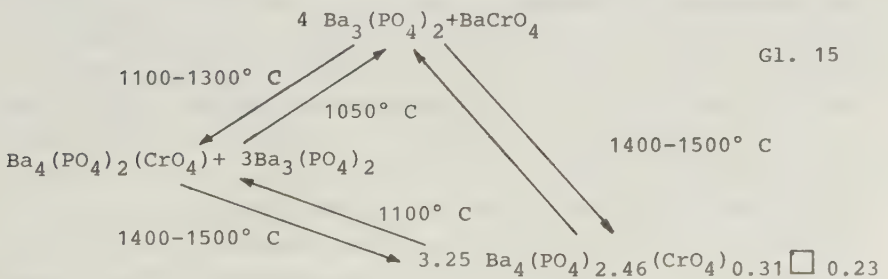
Eine pyknometrisch durchgeführte Dichtebestimmung ergab den Wert $4.50 g/cm^3$. Demnach haben die Bariumphosphat-chromat(VI)-Defekteulytine Leerstellen im Anionenteilgitter und entsprechen der allgemeinen Formel



Ihre Existenz wurde zwar nur für $x=0.29$ und 0.46 sichergestellt, jedoch kann man annehmen, daß Defekteulytine im gesamten Bereich

für $0 < x \leq 0.46$ auftreten. Ob dieser erweitert werden kann, muß offen gelassen werden, da keine Versuche zur Synthese von Verbindungen mit höheren Phosphatgehalten durchgeführt wurden. Stattdessen wurde untersucht, ob analoge Phasen entstehen, wenn man BaSO_4 anstelle von BaCrO_4 zur Reaktion einsetzt. Entsprechend unserer Ergebnisse ist dies jedoch nicht der Fall. Stets wurden Mischungen aus dem von Blasse (41) beschriebenen Eulytin $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ erhalten. Da andererseits aber auch beim $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ keine Defektstrukturen auftreten, kann die Anwesenheit von Chromat(VI) nicht der einzig ausschlaggebende Faktor sein. Sicherlich entscheiden die gesamten sterischen Verhältnisse darüber, ob Defekteulytine ausgebildet werden oder nicht. Da jedoch zu wenig Beispiele für diese Strukturen bekannt sind, muß die Beantwortung der Frage nach den notwendigen Bedingungen offen bleiben.

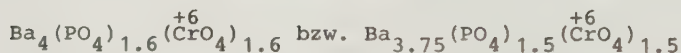
Dagegen ist eindeutig erwiesen, daß es sich bei den dargestellten Bariumphosphat-chromat(VI)-Defekteulytinen um typische Hochtemperaturphasen handelt. Beim Glühen unterhalb ihrer Entstehungstemperatur ($1400-1500^\circ \text{C}$) zerfallen die Verbindungen bei 1100°C in den Eulytin $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, während bei 1000°C nur noch die Ausgangsverbindungen $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und BaCrO_4 gefunden werden. Für ein $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4$ -Gemisch mit dem Molverhältnis 4:1 läßt sich somit folgendes Reaktionsschema aufzeigen:



5.6. Reaktion von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ mit BaCrO_4

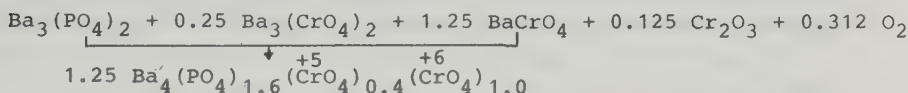
Äquimolare $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ / BaCrO_4 -Gemische reagieren bei 1400° C an Luft zu einheitlichen Phasen mit Eulytinstruktur. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man entsprechende Bariumphosphat/Bariumchromat(VI)-Mischungen (Molverhältnis 1:2) einsetzt. Dagegen wird bei höheren Bariumchromat(VI)-Gehalten neben dem Eulytin freies BaCrO_4 röntgenographisch nachgewiesen. Daß bei den einheitlichen Phasen röntgenamorphes BaCrO_4 eine Reaktion nur vorgetäuscht haben könnte, wird durch die Größe der Gitterkonstanten entkräftet. Während die a-Achse von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ einen Wert von 10.706(9) Å aufweist, ist die a-Achse der kubischen Phase, die aus einem $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4$ -Gemisch mit dem Molverhältnis 1:2 entstand, deutlich größer und beträgt 10.722(9) Å.

Analog zu den beschriebenen Ergebnissen mit überschüssigem $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ kann man auch bei der Eulytinbildung mit überschüssigem BaCrO_4 eine Defektstruktur erwarten. Bei einer Mischung mit dem Molverhältnis $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4=1:2$ kommt man zu folgenden Bruttoformeln:



Die Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das gesamte Chrom die Oxidationsstufe +6 beibehält. Dagegen spricht jedoch die dunkelgrüne Farbe und die jodometrisch ermittelten Chrom(VI)-Werte. Daraus kann man schließen, daß sich ein Teil des überschüssigen BaCrO_4 in $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ und Cr_2O_3 umgewandelt hat. Da sich jedoch reines Bariumchromat(VI) bei 1400° C an Luft nicht zersetzt, sondern sogar aus Bariumchromat(V) durch Oxidation entsteht, kann die Bildung von Chromat(V) nur im Zusammenhang mit der Eulytinbildung erklärt werden. Daß Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytine existieren, die anstelle von Phosphat einen gewissen Anteil Chromat(V) besitzen, haben eigene Untersuchungen gezeigt. Zu einem Eulytin der

Zusammensetzung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_{2-x}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_x(\overset{+6}{\text{CrO}_4})$ gelangt man, wenn man annimmt, daß sich bei einem 1:2 Gemisch 37.5 Mol% Bariumchromat(VI) in Bariumchromat(V) umgewandelt haben.



Der Gehalt an säurelöslichem Chrom(VI), der Cr_2O_3 -Rückstand und der Glühverlust entsprechend Gleichung 16 und die experimentell bestimmten Werte des Temperproduktes sind in der Tabelle 19 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Werte der Ausgangsmischung vor dem Glühen angegeben.

Tab. 19: Chrom(VI)-Gehalt, Cr_2O_3 -Rückstand und Glühverlust bei der Reaktion $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{BaCrO}_4$

	% säurelösliches Chrom(VI)	% Cr_2O_3	% Glühverlust
Ausgangsmischung $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4=1:2$	9.4	-	-
Mischung nach dem Tempern $1400^\circ/80\text{h}$ (experimentelle Werte)	8.1	1.0	0.7
Reaktion, die zu $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_{1.6}(\text{CrO}_4)_{1.4}$ führt (vgl. Gl. 16)	7.5	1.7	0.9

Die gefundenen Werte weichen deutlich von denen der Ausgangsmischung ab und nähern sich den Daten an, die eine Reaktion nach Gleichung 16 liefern würde. Obwohl die Tendenz richtig wiedergegeben wird, kann man jedoch die Übereinstimmung nicht als gut be-

zeichnen. Ausgehend vom gefundenen Chrom(VI)-Wert läßt sich zwar eine Formel aufstellen $(\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_{1.6}^{+5}(\text{CrO}_4)^{+6})_{0.28}^{+6}(\text{CrO}_4)^{+5}_{1.18})$, die eine bessere Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert für den Cr_2O_3 -Rückstand und für den Glühverlust während der Reaktion zeigt. Ob ihr aber eine höhere Wahrscheinlichkeit zukommt, läßt sich nicht sagen, da keine weiteren Bestimmungen durchgeführt wurden.

Obwohl für den entstandenen Eulytin keine eindeutige Zusammensetzung angegeben werden kann, scheint der angenommene Reaktionsverlauf dennoch plausibel zu sein. Wie eigene Untersuchungen ergaben, kann man im Eulytin $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ bis zu 20 Mol% $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ durch $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ ersetzen. Dabei entspricht die a-Achse der Bariumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphase mit 20 Mol% Chromat(V) ($a = 10.724(8) \text{ \AA}$) dem Wert der a-Achse, die der Eulytin aus der Mischung $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaCrO}_4 = 1:2$ besitzt. Gemische dieser Zusammensetzung liefern entsprechend Gleichung 16 einen Chromat(V)-Anteil von 20 Mol% und reagieren zu einer einheitlichen Phase. Dagegen ist bei Mischungen mit einem höheren BaCrO_4 -Gehalt, die also eine größere Menge Chromat(V) erzeugen könnten, neben der kubischen Phase stets freies BaCrO_4 röntgenographisch festzustellen. Das deutet darauf hin, daß nur diejenige Menge BaCrO_4 zu Chromat(V) abgebaut werden kann, die anstelle von Phosphat im Eulytin ersetzt werden kann.

Tempert man die einheitlichen Phasen unterhalb ihrer Entstehungstemperatur, so wird bei $1100 - 1200^\circ \text{ C}$ ein Gemisch aus $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ und BaCrO_4 beobachtet. Dabei ändert sich die Farbe von dunkelgrün nach gelbgrün. Diese Befunden weisen darauf hin, daß Chromat(V) im Eulytin vorhanden war, das freigesetzt zu Chromat(VI) oxidiert wurde.

6. Hexagonale Defektphasen vom $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typ

Außer den bereits beschriebenen Verbindungen Strontiumchromat(V/VI) (vgl. Abschnitt 3) und Strontiumphosphat-chromat(VI) (vgl. Abschnitt 4) konnten zwei weitere Vertreter des Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typs dargestellt werden. Es handelt sich hierbei um die Phasen Strontiumvanadat-chromat(VI) und Strontiumarsenat-chromat(VI), die ab 1100°C an Luft aus den entsprechenden Carbonaten und Oxiden bzw. nach dem Schema $\text{SrCrO}_4 + \text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{V}, \text{As}$) zugänglich sind. Allgemein können die hexagonalen Defektphasen mit der Bruttoformel $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ beschrieben werden, die mit der Eulytinformel $\text{Sr}_4(\text{XO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ identisch ist. Jedoch konnten nur für $\text{X}=\text{P}$ die beiden Modifikationen erhalten werden. Die entsprechenden Bariumverbindungen waren, mit Ausnahme des Bariumphosphat-chromat(VI)-Eulytins (vgl. 5.1.), nicht darstellbar. Somit scheinen die hexagonalen Phasen mit Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur auf das Strontiumsystem beschränkt zu sein.

6.1. Betrachtungen zur Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur

Die Röntgendiagramme der Verbindungen $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{As}$) (vgl. Tab.42/3 S.128/9) lieferten Achsen, die denen der Strontiumoxometallate $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ sehr ähnlich waren. Die Stöchiometrie der präparativen Ansätze, die auch für die röntgenographisch reinen Produkte gilt, bedingt, daß eine Strontiumleerstelle pro hexagonaler Elementarzelle vorhanden ist. Im Gegensatz zur $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Elementarzelle mit dem Inhalt $\text{Ba}_9(\text{PO}_4)_6$ haben die Defektstrukturen nur 8 Strontiumatome neben 6 XO_4 -Gruppen. Die Strontiumleerstellen haben jedoch keine geordnete Verteilung wie bei den Verbindungen $\text{Sr}_{2.67}(\overset{+5}{\text{XO}_4})_{1.33}(\overset{+6}{\text{CrO}_4})_{0.67}$ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{P}$), weil die Röntgenintensitäten die Charakteristik des $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Typs aufweisen und keine Hinweise auf eine Superzelle beobachtet werden konnten.

In der folgenden Tabelle sind die kristallographischen Daten der Verbindungen $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ den entsprechenden Werten der Phasen $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ gegenübergestellt. Zum besseren Vergleich werden für die Defektphasen mit $\text{X} = \text{Cr}, \text{P}$ die halben Achsen und die daraus berechneten Daten aufgeführt. In der anschließenden Diskussion der röntgenographischen Ergebnisse werden diese Werte aus Gründen der Anschaulichkeit verwendet. Da es sich in erster Linie darum handelt, die Unterschiede der Achsen aufzuzeigen, wenn man von den Verbindungen $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ zu den entsprechenden Phasen $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ übergeht, ist es zunächst belanglos, ob die Defektphasen eine Supperzelle besitzen oder nicht.

Tab. 20: Kristallographische Daten der Verbindungen $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ und $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ mit $\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}$

	a (Å)	c (Å)	c/a	$V_E (\text{Å}^3)$
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	5.621	20.14	3.583	551.1
$\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	5.631 (3)	20.100 (3)	3.570	551.9 (6)
$\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$	5.572	20.178	3.621	542.5
$\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	$\begin{matrix} +5 \\ + \end{matrix}$ 5.579 (5)	$\begin{matrix} +6 \\ ++ \end{matrix}$ 20.18 (2)	3.618 (6)	$\begin{matrix} +6 \\ +++ \end{matrix}$ 544 (1)
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	5.581	19.980	3.580	538.9
$\text{Sr}_{2.67}(\text{AsO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	5.610 (3)	20.061 (8)	3.576 (3)	546.8 (8)
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	5.387	19.780	3.672	497.1
$\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	$\begin{matrix} +6 \\ + \end{matrix}$ 5.454 (6)	$\begin{matrix} +6 \\ ++ \end{matrix}$ 19.89 (2)	3.647 (8)	$\begin{matrix} +6 \\ +++ \end{matrix}$ 512 (2)

+ Werte entsprechen a/2

++ Werte entsprechen c/2

+++ Werte entsprechen $V_E/8$

Vergleicht man die Gitterkonstanten der Reihe

$\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Cr}^{+5}, \text{V}$) mit denen der entsprechenden $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Verbindungen (Tab. 20), so erkennt man, daß die chromat(VI)-haltigen Defektphasen mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ deutlich größere a- und c-Achsen besitzen als die zugehörigen Phasen $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$. Für $\text{X} = \text{Cr}^{+5}$ gleichen sich die Werte an, während im Falle des Vanadats die Defektphase zwar eine geringfügig größere a-Achse, jedoch eine erheblich kleinere c-Achse als $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ aufweist (vgl. Abb. 22).

Zur Deutung dieser Befunde ist es nützlich, zuerst die Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ zu betrachten. Da man es mit einer isotypen Reihe zu tun hat (8, 11, 39), besitzen diese Phasen die gleiche Struktur, d.h. die Anionen und die Kationen haben, von Verzerrungen abgesehen, die gleichen Koordinationspolyeder. Demnach sollte die Größe der Elementarzelle in einem Zusammenhang mit der Größe von XO_4^{3-} stehen. Wie aus Abbildung 22c zu entnehmen ist, folgt der Gang der Elementarzellenvolumina von $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ dem Verlauf der X-O Tetraederabstände. Dagegen weist der Gang der Achsen (Abb. 22a, b) für $\text{X} = \text{Cr}^{+5}$ ein abweichendes Verhalten auf. Während die a-Achsen der Reihe mit $\text{X} = \text{As}, \text{Cr}, \text{V}$ bei Chrom ein Minimum haben, besitzen die c-Achsen dort ein Maximum. Daß sich aus diesen Werten dennoch der beobachtete Verlauf der Elementarzellenvolumina ergibt, folgt daraus, daß die Größe der a-Achsen quadratisch in das Volumen eingehen ($V^E = a^2 \cdot c \cdot \cos 30^\circ$).

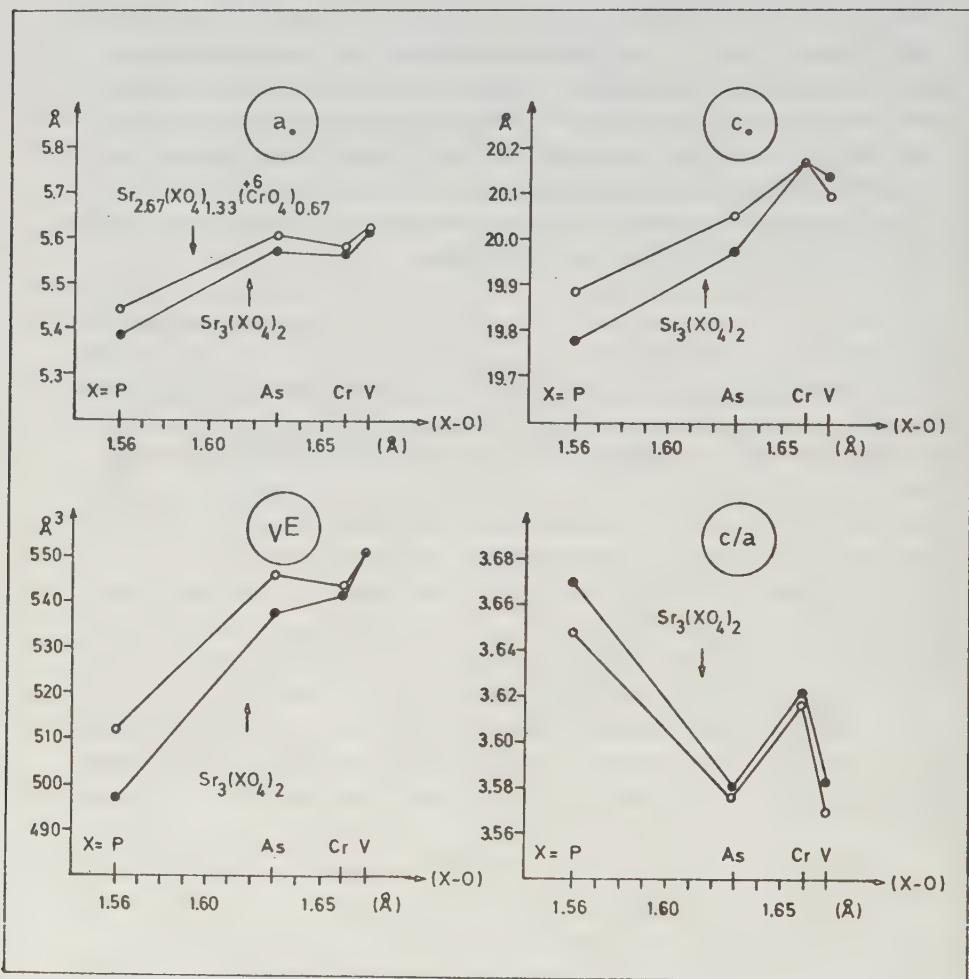
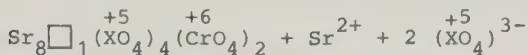
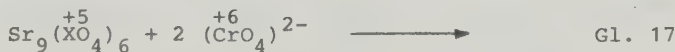


Abb. 22: Graphische Darstellung der kristallographischen Daten von $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ und $\text{Sr}_{2.67}^{+5}(\text{XO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ mit $X = \text{P}, \text{As}, \text{Cr}, \text{V}$

Vergleicht man die Elementarzellenvolumina von $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ mit den Werten der entsprechenden $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Verbindungen (vgl. Abb. 22c), so sieht man, daß die Volumendifferenzen (ΔV_X^E) mit zunehmender Größe von XO_4^{3-} abnehmen und für $X = V$ annähernd null werden. Zur Überprüfung dieses Befundes soll folgendes Modell dienen. Die Elementarzellen der hexagonalen Defektphasen (Inhalt $\text{Sr}_8(\text{XO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2$) lassen sich aus denjenigen der $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Phasen (Inhalt $\text{Sr}_9(\text{XO}_4)_6$) nach folgendem Schema herleiten:



Denkt man sich zuerst $(\text{XO}_4)^{3-}$ durch $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ersetzt, so ändert sich das Volumen der Elementarzelle je nach dem, ob $(\text{CrO}_4)^{2-}$ größer oder kleiner als $(\text{XO}_4)^{3-}$ war. Anschließend wird Sr^{2+} aus dem Gitter entfernt und es entsteht eine Kationenleerstelle. Dadurch werden sich die Sauerstoffatome des ehemaligen Strontiumkoordinationspolyeders stärker abstoßen, was in jedem Fall zu einer Vergrößerung des Elementarzellenvolumens führt. Die beiden Effekte überlagern sich und sind für die Unterschiede in den Volumendifferenzen verantwortlich. Dieser Zusammenhang läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\Delta V_X^E = V_{\text{Sr}_8(\text{XO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2}^E - V_{\text{Sr}_9(\text{XO}_4)_6}^E \quad \text{Gl. 18}$$

$$\approx \underbrace{2V_{(\text{CrO}_4)^{2-}} - 2V_{(\text{XO}_4)^{3-}}}_{\Delta V_X} + V_{\square} \text{Sr}^{2+}$$

$$\text{bzw. } \Delta V_X^E \approx \Delta V_X + V_{\square} \text{Sr}^{2+} \quad \text{Gl. 18a}$$

Die Werte für ΔV_X^E wurden aus den Gitterkonstanten bestimmt (vgl. Tab. 20, 21). Nimmt man in 1. Näherung $V_{\square \text{Sr}^{2+}}$ als konstant an, so läßt sich durch Abschätzung nachprüfen, ob die gefundenen Werte für ΔV_X^E und somit die Gitterkonstanten der hexagonalen Defektphasen plausibel sind. Zur Beurteilung der Größe von ΔV_X ist es notwendig, das Volumen von $(\text{CrO}_4)^{2-}$ in Beziehung zu den Volumina von $(\text{XO}_4)^{3-}$ zu setzen. Die Tabelle 21 zeigt die in der Literatur angegebenen X-O Tetraederabstände und die Werte von ΔV_X^E .

Tab. 21: X-O Tetraederabstände und die aus den Gitterkonstanten berechneten Werte ΔV_X^E

X	X-O (Å)	(X-O) ³ (Å ³)	ΔV_X^E (Å ³)
P ⁺⁵	1.56 (11)	3.8	14.9
Cr ⁺⁶	1.60 (58)	4.1	-
As ⁺⁵	1.63 (42)	4.33	7.9
Cr ⁺⁵	1.66 (9)	4.57	1.4
V ⁺⁵	1.67 (42)	4.66	0.8

Da man annehmen kann, daß die Volumina der XO_4 Tetraeder den gleichen Gang wie die X-O Abstände haben, genügt es zur qualitativen Abschätzung von $\Delta V_X = 2V_{(\text{CrO}_4)^{2-}} - 2V_{(\text{XO}_4)^{3-}}$ die Tetraederabstände zu benutzen. Der X-O Abstand ist für $\text{X} = \text{Cr}^{+6}$ größer als derjenige für P^{+5} , jedoch kleiner als die übrigen. Dies führt dazu, daß ΔV_X nur für Phosphat einen positiven Wert einnimmt, während in den restlichen Fällen ΔV_X kleiner als null wird. Da $V_{\square \text{Sr}^{2+}}$ positiv ist, wird nach Gleichung 18 ΔV_X^E für $\text{X} = \text{P}^{+5}$ am größten und nimmt mit zunehmendem Volumen von $(\text{XO}_4)^{3-}$ ab. Das heißt, die Unterschiede zwischen den Elementarzellenvolumina

der Defektphasen und der entsprechenden $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Verbindungen müßten bei der phosphathaltigen Phase am größten und bei der vanadathaltigen Phase am kleinsten sein. Dieses Verhalten wird in der Tat beobachtet (vgl. Abb. 22).

Die Achsen der Defektphasen haben den gleichen Gang wie diejenigen der $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Verbindungen. Während die a-Achsen der Defektphasen jedoch in allen Fällen etwas größer sind, kann dieses Verhalten bei den c-Achsen nur für $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ beobachtet werden. Für $\text{X} = \text{Cr}^{+5}$ dagegen sind die Werte der c-Achsen gleich, während für $\text{X} = \text{V}$ die c-Achse der Defektphase kleiner als die von $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ist. Obwohl dieses Verhalten nicht gedeutet werden kann, widerspricht es nicht der abgeleiteten Beziehung über die Elementarzellenvolumina der Defektphasen.

Das c/a-Verhältnis der Phasen mit Defektstruktur ist in jedem Fall kleiner als das der $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Verbindungen (vgl. Abb. 22c). Das bedeutet, daß der Einbau von $(\text{CrO}_4)^{2-}$ nicht mit einer gleichmäßigen Volumenvergrößerung in den drei Raumrichtungen erfolgt ist. Es ist vielmehr mit einer größeren Verzerrung innerhalb der Sr-Ebenen (XY-Ebene) als zwischen den Sr-Ebenen zu rechnen.

Aus der abgeleiteten Beziehung für ΔV_X^E (Gleichung 18) läßt sich eine Abschätzung für $V_{\square\text{Sr}^{2+}}$ vornehmen, wenn man auf $\Delta V_X = 0$ interpoliert. Es gilt dann:

$$\Delta V_X^E \approx V_{\square\text{Sr}^{2+}} \quad \text{Gl. 18b}$$

In Abbildung 23 ist ΔV_X^E gegen die 3. Potenz des Tetraederabstandes X-O aufgetragen (vgl. Tab. 21). Dabei ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung zwischen diesen beiden Größen. Der Wert für $V_{\square\text{Sr}^{2+}}$ läßt sich ermitteln, wenn man $d_{(\text{X-O})}^3 = 4.1$ setzt. Man erhält so für die Strontiumleerstelle ein Volumen von 10.8 Å. Daraus errechnet sich ein effektiver Radius von 1.38 Å.

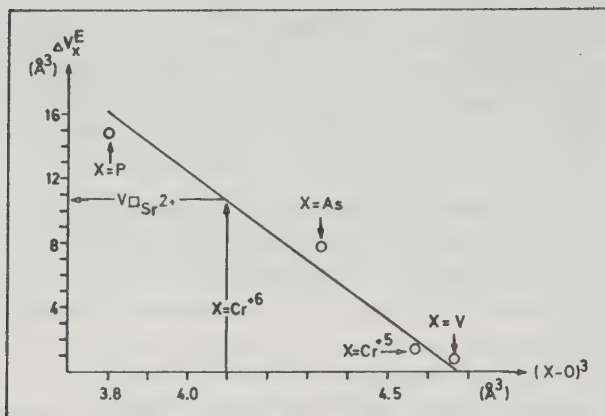
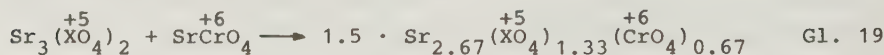


Abb. 23: Ermittlung des Volumens der Strontiumleerstelle

6.2. Betrachtung der Molvolumina

Entsprechend der Bildungsgleichung



läßt sich das Molvolumen des Reaktionsproduktes in Beziehung setzen zur Summe der Molvolumina der Edukte. Diese Werte sind in der Tabelle 22 zusammengefaßt.

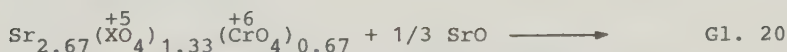
Tab. 22: Vergleich der röntgenographischen und additiven Molvolumina von $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$

X	$V_m(\text{cm}^3)$	$V_{m_{\text{add}}}(\text{cm}^3)$	$V_m - V_{m_{\text{add}}}(\text{cm}^3)$	$\Delta V_E(\text{Å}^3)$
V	110.8	108.3	2.5	12.5
Cr	109.2	107.1	2.1	10.5
As	109.8	107.1	2.7	13.5

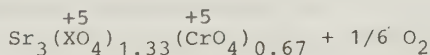
Die Differenzen zwischen dem additiven und dem röntgenographischen Molvolumen der Defektstrukturen ergeben einen Mittelwert von $2.4 \pm 0.3 \text{ cm}^3$. Das bedeutet für das Volumen einer Strontiumleerstelle $12.0 \pm 1.5 \text{ Å}$. Daraus errechnet sich ein effektiver Radius von 1.3 bis 1.5 Å, der in guter Übereinstimmung mit dem abgeschätzten Wert aus den Differenzen der Elementarzellenvolumina von 1.38 Å steht. Unter Berücksichtigung der elektrostatischen Abstoßung der Oxoanionen liegt dieser Wert nicht allzuweit über dem Radius für Sr^{2+} von 1.12 Å. Mehr als plausibel kann dieser Beweis nicht gewertet werden. Aus den Defektstrukturen lassen sich aber bestimmte Reaktionsvoraussagen machen, die den obigen Befund stützen.

6.3. Die Reaktion der Defektverbindung mit SrO

Die Reaktion



Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur



$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur

müßte zu einer festen Lösung aus zwei Phasen mit $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur führen, wobei die Gitterkonstanten Werte annehmen sollten, die der Vegardschen Beziehung entsprechen. Außerdem sollte sich die gelbe Chromat(VI)-Farbe nach dunkelgrün verändern (Chromat(V)) und schließlich sollte die Diskrepanz zwischen dem Molvolumen der Mischphase und dem additiven Molvolumen verschwinden.

Die Versuche wurden mit der Verbindung Strontiumvanadat-chromat(VI) durchgeführt. Nach 43 Stunden entstand bei 1300° C ein röntgenographisch reines hexagonales Produkt. Die beobachtete Farbänderung von gelbgrün nach dunkelgrün entspricht dem postulierten Oxidationsstufenwechsel von Chrom(VI) nach Chrom(V). Die Gewichtskontrollen (Verlust berechnet 3.9 Gew.%, beobachtet 3.8 Gew.%) und die Säurelöslichkeit (99.8 Gew.%) sprechen für eine quantitative Umsetzung. Die erhaltene Verbindung entspricht einer festen Lösung aus $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ im molaren Verhältnis 2:1. Für diesen Fall lassen sich die Gitterkonstanten aus den additiven Werten der reinen Komponenten berechnen. Die beobachteten und die berechneten kristallographischen Daten sind in der Tabelle 23 einander gegenübergestellt. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen diesen Werten. Außerdem verschwindet der Unterschied zwischen dem Molvolumen der Mischphase und dem additiven Molvolumen. Zum besseren Vergleich sind in der Tabelle auch die Werte der Ausgangsverbindung $\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.66}$ angegeben.

Tab. 23: Kristallographische Daten von $\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+6}$ und $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+5}$

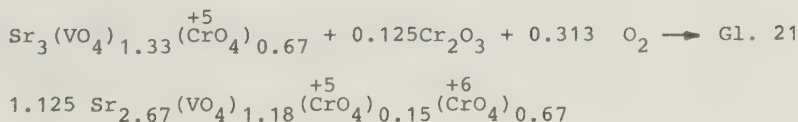
$\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+6}$		$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}^{+5}$	
		beobachtet	berechnet
a (Å)	5.631(3)	5.608(3)	5.605
c (Å)	20.100(3)	20.146(8)	20.152
c/a	3.570	3.59	3.60
V_E (Å ³)	552.0	548.7	548.2
D_x (g/cm ³)	4.189	4.479	4.483
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	4.286	4.482	4.483
V_m (cm ³)	110.8	110.2	110.1
$V_{m_{\text{add}}}$ (cm ³)	108.3	110.1	110.1

An den beobachteten Änderungen der Elementarzellenvolumina beim Übergang $\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_2 \longrightarrow \text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ läßt sich die beschriebene Hypothese für die Änderung der Elementarzellenvolumina überprüfen. Demnach müßte der Einbau von Sr^{2+} mit einer Verkleinerung, der Übergang $(\text{CrO}_4)^{2-} \xrightarrow{+6} (\text{CrO}_4)^{3-}$ mit einer Vergrößerung des Volumens verbunden sein. Die Überlagerung der beiden Effekte müßte dann die Veränderung des Elementarzellenvolumens bestimmen. Da nach Abschätzungen

$V_{\text{Sr}^{2+}} > 2V_{\text{CrO}_4^{3-}} - 2V_{\text{CrO}_4^{2-}}$ ist (vgl. 6.1.), sollte sich eine Verkleinerung der Elementarzelle ergeben. Dieses Verhalten wird auch experimentell beobachtet (Tab. 23).

6.4. Reaktion von chromat(V)-haltigen $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ -Mischphasen mit Cr_2O_3

Aufgrund der Ambivalenz des Chroms sollten hexagonale Mischphasen ohne Kationenleerstellen mit einem Mindestgehalt an Chromat(V) von 25 Mol% durch Reaktion mit Cr_2O_3 in Defektstrukturen überzuführen sein. Auch hierbei müßten sich Röntgendaten, Farbe und Molvolumina in charakteristischer Weise ändern. Dies wurde an der nach Gleichung 20 dargestellten Mischphase Strontiumvanadat-chromat(V) untersucht. Dabei sollte die Reaktion nach folgender Gleichung ablaufen:



Die Versuche wurden jedoch mit einer überstöchiometrischen Menge von Cr_2O_3 (0.166 Mol Cr_2O_3) durchgeführt. Dadurch sollte festgestellt werden, wieviel Cr_2O_3 aufgenommen wird. Der nicht verbrauchte Anteil konnte dann als säureunlöslicher Rückstand gravimetrisch bestimmt werden. Nach 19 Stunden Temperzeit wurde eine röntgenographisch reine hexagonale Phase erhalten. Wie Tabelle 24 zeigt,

sprechen die Gewichtszunahme und die Menge an unverbrauchtem Cr_2O_3 eindeutig dafür, daß pro Mol $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$ die berechnete Menge von 0.125 Mol Cr_2O_3 aufgenommen wird und die postulierte Defektphase entsteht.

Tab. 24: Gewichtszunahme und Cr_2O_3 -Rückstand

	Gewichtszunahme %	Cr_2O_3 -Rückstand bezogen auf zugegebene Menge Cr_2O_3 %
beobachtet	1.8	24
berechnet	1.9	25

Der mit der Reaktion verbundene Übergang der Oxidationsstufe von + 5 nach +6 ist an der deutlichen Aufhellung der grünen Farbe zu erkennen. Die Änderungen der Gitterkonstanten und des Elementarzellenvolumens (Tab. 25) entsprechen den früher beschriebenen beim Übergang $\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2 \longrightarrow \text{Sr}_{2.67}(\text{YO}_4)_2$ (vgl. 6.1.). Ebenso tritt die bereits erwähnte Diskrepanz zwischen dem additiven und dem Molvolumen der Defektphase auf.

Tab. 25: Kristallographische Daten

	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_{1.33}^{+5}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	$\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.18}^{+5}(\text{CrO}_4)_{0.15}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$
a (Å)	5.608 (3)	5.626 (2)
c (Å)	20.146 (8)	20.117 (7)
c/a	3.593 (3)	3.576 (2)
V_E (Å)	548.7 (8)	551.4 (6)
MG (g)	493.4	464.4
D_X (g/cm ³)	4.479 (7)	4.194 (4)
$\bar{D}_X$ (g/cm ³)	4.482	4.261
V_m (cm ³)	110.2	110.7
$V_{m_{\text{add}}}$ (cm ³)	110.1	109.0

6.5. Zur Mischbarkeit von Verbindungen mit Defekt-Ba₃(PO₄)₂-

Struktur

Die Darstellung der Phasen $\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33-x}(\text{YO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{0.67}$ ($\text{Y} = \text{As}, \text{Cr}^{+5}$) sollte Auskunft darüber geben, ob eine lückenlose Mischreihe zwischen Verbindungen mit hexagonaler Defektstruktur möglich ist. Außerdem sollte untersucht werden, wie weit sich unter den Bedingungen einer Festkörperreaktion Chromat(V) neben Chromat(VI) stabilisieren läßt, wenn man Vanadat durch Chromat(V) ersetzt. Dies war deswegen interessant, da das Endglied der Reihe, Strontiumchromat(V/VI), nur über eine Gasphasenreaktion darstellbar war.

Die eingesetzten Ausgangsmischungen und die Reaktionsbedingungen, die zum Erhalt einer röntgenographisch reinen Phase führten, sind in der Tabelle 26 verzeichnet.

Tab. 26: Ausgangsverbindungen und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Mischsysteme

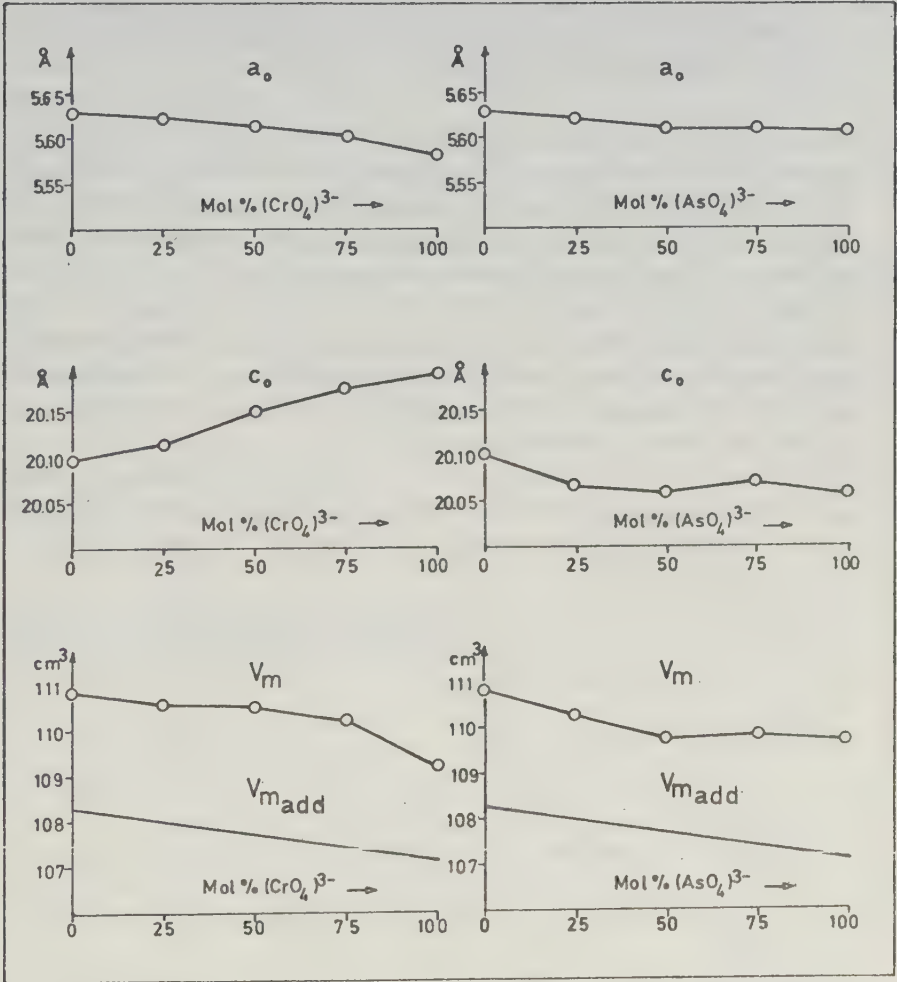
$\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33-x}(\text{YO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{0.67}$ mit $\text{Y} = \text{As}, \text{Cr}^{+5}$

Y	Ausgangsverbindungen	Reaktionsbedingungen
As	$\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	1200 - 1300° C
	$\text{Sr}_{2.67}(\text{AsO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_{0.67}$	25 h
Cr ⁺⁵	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2, \text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2,$	1100 - 1250° C
	SrCrO_4	60-80 h

Die Reaktion wurde röntgenographisch verfolgt, der Erhalt der Ausgangsstöchiometrie durch Gewichtskontrolle bestimmt und ein eventueller Zerfall von Chromat(VI) durch Ermittlung des säureunlöslichen Cr₂O₃-Rückstandes erfaßt. Dabei zeigt sich, daß im

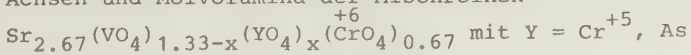
untersuchten Bereich ein quantitativer Umsatz stattfindet und zu Mischphasen mit hexagonaler Defektstruktur führt. Auch im Falle des Strontiumchromat(V) sind diese Verbindungen durch Tempern der festen Ausgangsstoffe zugänglich, wenn mindestens 25 Mol% Vanadat vorhanden sind. Dagegen ist bei geringeren Vanadatgehalten unter den gewählten Bedingungen keine einheitliche Verbindung darstellbar.

Die Gitterkonstanten der Mischphasen (vgl. Tab. 34 und 35, S. 123) ändern sich annähernd linear mit der Menge der ersetzten Komponente. Die röntgenographischen Molvolumina sind stets größer als die additiven aus den Einzelkomponenten. Die Abbildung 24 zeigt die Achsen und die Molvolumina der untersuchten Mischsysteme.



die Achsen für $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$ stammen von Einkristallen und sind doppelt so groß wie hier angegeben (3.3.2.)

Abb. 24: Achsen und Molvolumina der Mischreihen



6.6. Zur Mischbarkeit von Strontiumphosphat-chromat(VI), das sowohl Defekt-Ba₃(PO₄)₂- als auch Eulytinstruktur besitzt, mit Defekt-Ba₃(PO₄)₂-Phasen

Während Strontiumphosphat-chromat(VI) sowohl in der kubischen als auch in der hexagonalen Modifikation existiert, konnten die analogen Verbindungen Strontiumvanadat-chromat(VI) und Strontiumchromat(V/VI) nur in der hexagonalen Defektstruktur erhalten werden. Die Darstellung der Mischphasen $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{VO}_4)_x(\text{CrO}_4)_x$ (Y = V, Cr⁺⁵) sollte Auskunft darüber geben, inwieweit der kubische Strukturtyp an das Vorhandensein einer bestimmten Menge Phosphat gebunden ist. Die verwendeten Ausgangsverbindungen und die untersuchten Temperaturbereiche sind in der Tabelle 27 zusammengestellt.

Tab. 27: Ausgangsverbindungen und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Mischsysteme $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{YO}_4)_x(\text{CrO}_4)_x$ mit Y = V, Cr

Y	Ausgangsverbindungen	Reaktionsbedingungen
V	$\text{SrCO}_3, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4,$ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	1200 - 1400° C 40 h
	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2, \text{SrCrO}_4, \text{SrCO}_3$	1200 - 1400° C
Cr ⁺⁵	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2,$ SrCrO_4	10 min - 130 h

Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen wurde bei 1200° C in eng abgestuften stöchiometrischen Bereichen während einer Reaktionszeit von 130 Stunden röntgenographisch verfolgt (Abb. 25). Dabei zeigte sich, daß der kubische Strukturtyp nur bei Mischphasen mit geringen Chrom(V)-Gehalten auftritt. Während der Reaktion bildet sich,

wie beim Strontiumphosphat-chromat(VI) (vgl. Abb. 12, Seite 49) eine hexagonale Defektphase aus. Die Umwandlung dieses Zwischenproduktes in die kubische Phase geht um so langsamer, je höher der Chromat(V)-Anteil ist.

Ab 20 Mol% Chromat(V) ist bei 1200° C ausschließlich die hexagonale Defektphase zu beobachten. Dagegen tritt bei 1300° C und 1400° C auch noch mit 25 Mol% Chromat(V) die kubische Phase als Hauptprodukt auf. Es gelang jedoch nicht, sie in röntgenographisch reiner Form zu erhalten. Bei diesen Temperaturen werden die Verhältnisse insgesamt recht kompliziert, da nach längerer Reaktionszeit bereits wieder der Zerfall der kubischen Phase zu beobachten ist und erneut die hexagonale Defektphase entsteht. Vermutlich handelt es sich um die gleichen Vorgänge wie beim Strontiumphosphat-chromat(VI) (vgl. Seite 50), jedoch wurden keine weiteren Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens durchgeführt.

Tab. 28: Kristallographische Daten der kubischen Mischphasen
 $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_{2-x}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_x(\overset{+6}{\text{CrO}_4})$

Mol% Chromat(V)	a (Å)	$V_E (\text{Å}^3)$	$D_X (\text{g/cm}^3)$
0	10.310 (4)	1096.1 (1)	3.977
5	10.314 (2)	1097.2 (6)	3.985
10	10.321 (2)	1099.4 (6)	3.990
20	10.332 (4)	1103 (1)	4.002

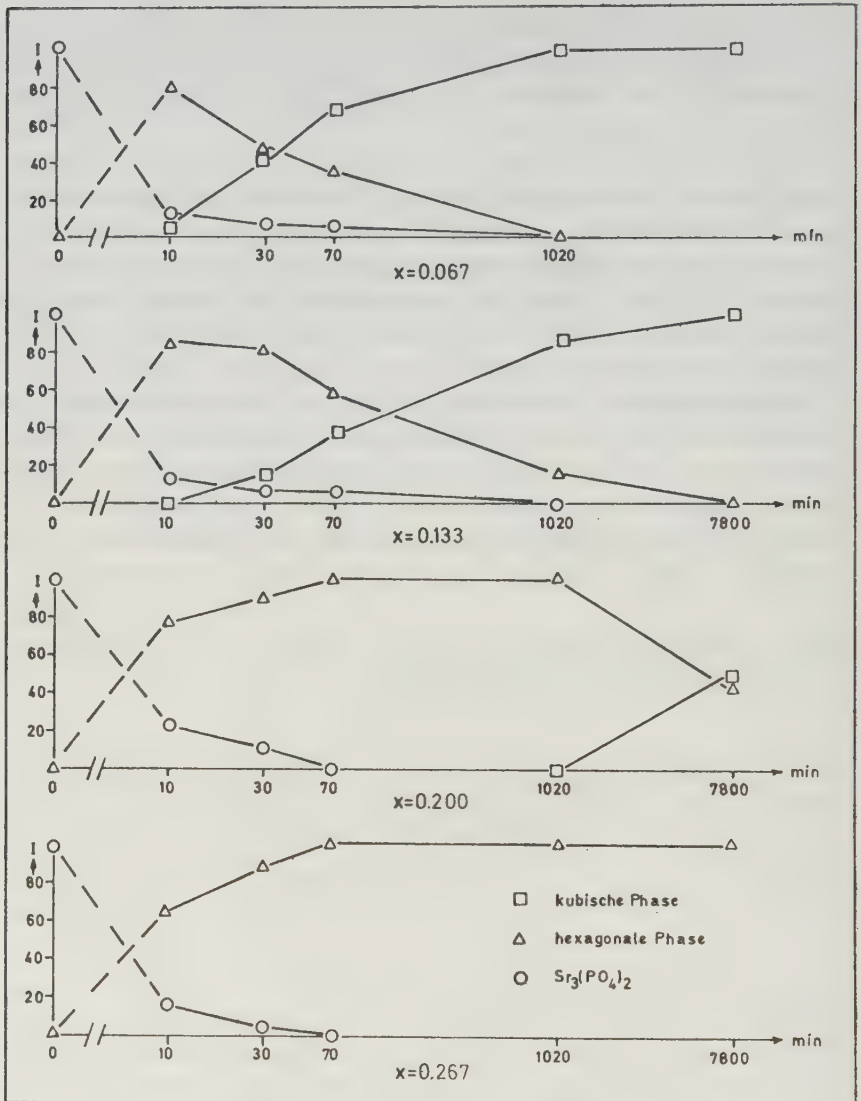


Abb. 25: Reaktionsverlauf bei der Bildung von $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33-x}(\text{CrO}_4)_x$ an Luft bei 1200°C

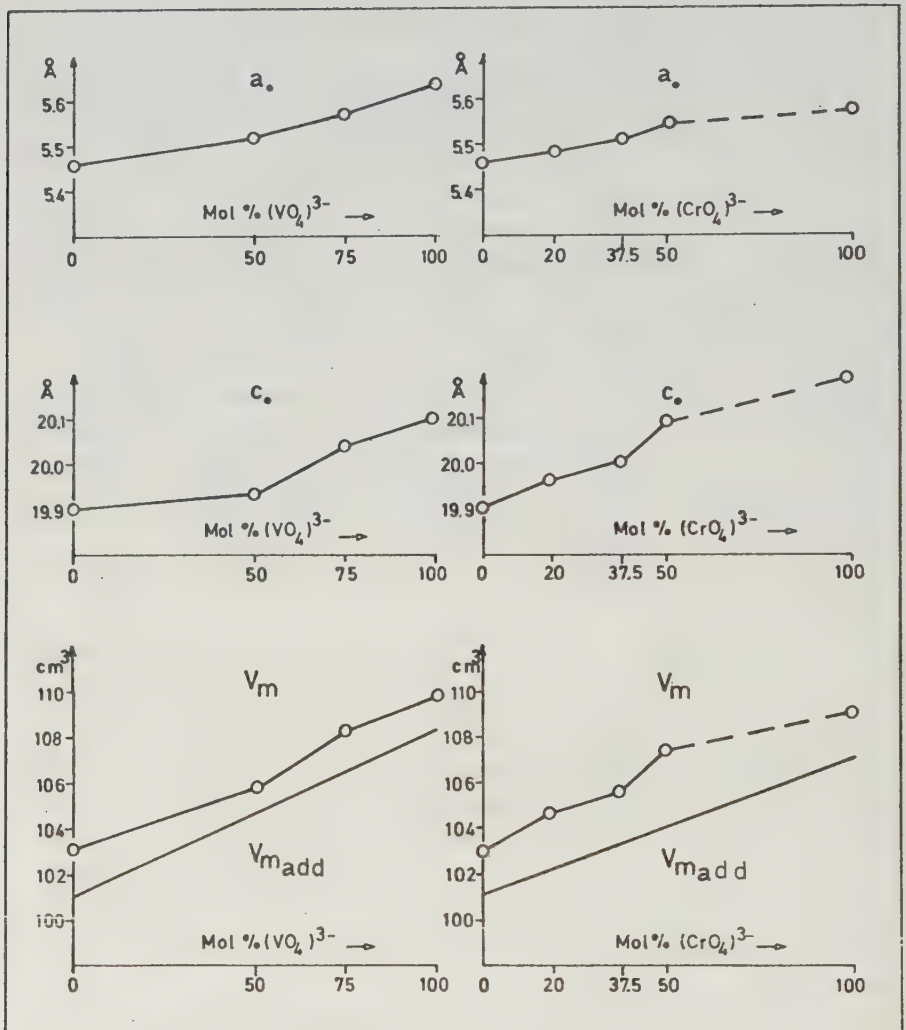
Ersetzt man in der Verbindung Strontiumphosphat-chromat(VI) das Phosphat durch Vanadat, so kann bis ca. 25 Mol% Vanadat der kubische Strukturtyp beibehalten werden. Zur Stabilisierung der Eulytinstuktur muß demnach mindestens 75 Mol% Phosphat vorhanden sein. Der Rest kann durch Vanadat oder Chromat(V) ersetzt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen konnten weitgehend reine hexagonale Defektphasen mit 20, 37.5 und 50 Mol% Chromat(V) dargestellt werden. Ihre Farbabstufung von hellgrün nach mittelgrün entspricht dem zunehmenden Gehalt an Chromat(V). Ebenso konnten hexagonale Defektphasen mit 50 und 75 Mol% Vanadat erhalten werden. Die kristallographischen Daten dieser Mischphasen sind in den Tabellen 36 und 37 auf Seite 124 zusammengefaßt. Eine graphische Darstellung der Gitterkonstanten und der Molvolumina der Mischreihen

$\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33-x}(\text{YO}_4)_x(\text{CrO}_4)$ mit $\text{Y} = \text{V}, \text{Cr}^{+5}$ ist in der Abbildung 26 zu sehen.

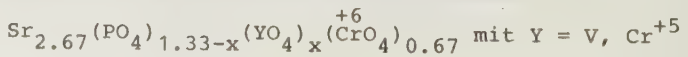
Die a- und c-Achsen der Mischphasen nehmen mit wachsendem Gehalt an Vanadat bzw. Chromat(V) zu. Dies entspricht den größeren X-O Tetraederabständen für VO_4^{3-} (1.67 Å) bzw. CrO_4^{3-} (1.66 Å) gegenüber PO_4^{3-} (1.56 Å). Jedoch ergeben sich gewisse Abweichungen von einem linearen Kurvenverlauf, deren Ursachen aber im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden konnten. Dennoch zeigt sich auch bei diesen Mischphasen, daß die Molvolumina stets größer sind als die additiven Molvolumina aus den Einzelkomponenten. Dieses Verhalten konnte bei allen dargestellten Defektphasen beobachtet werden.

Ein wesentliches Ergebnis der Mischkristalluntersuchungen ist die Tatsache, daß sich durch Festkörperreaktionen Verbindungen darstellen lassen, die sowohl Chromat(V) als auch Chromat(VI) enthalten, während der Grundkörper der Mischphasen, Strontiumchromat(V/VI), nur über eine Gasphasenreaktion zugänglich war.



Anmerkung: Die Achsen für $Sr_{2.67}(CrO_4)_2$ und $Sr_{2.67}(PO_4)_{1.33}(CrO_4)_{0.67}$ sind doppelt so groß wie hier angegeben (vgl. 4.2.).

Abb. 26: Achsen und Molvolumina der Mischphasen

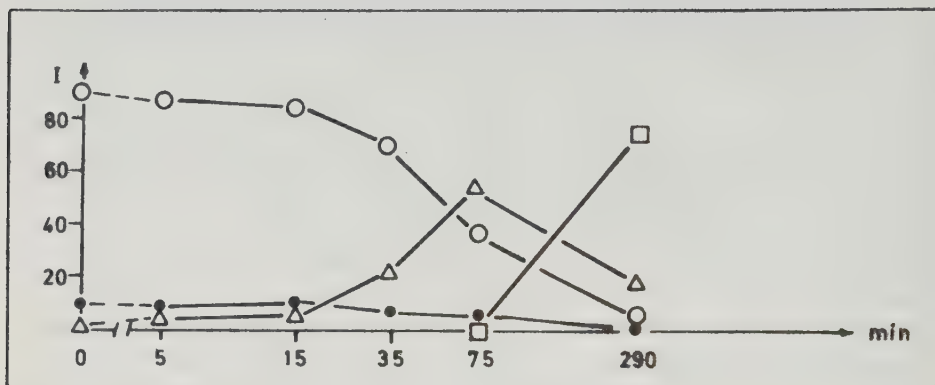


6.7. Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen, die durch
Umsetzung von Strontiumphosphat mit Strontiumchromat(VI)
entstehen

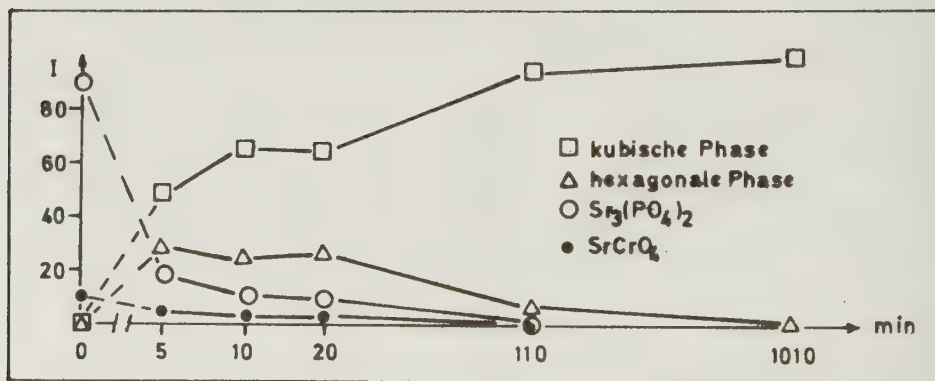
Während bei $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Mischungen mit $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ -Überschuß (Molverhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4 > 1$) auch nach langen Zeiten das unverbrauchte Strontiumphosphat neben der hexagonalen bzw. kubischen Phase Strontiumphosphat-chromat(VI) (Molverhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4 = 1$) röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, trat selbst bei Mischungen mit 3-fachem Strontiumchromat(VI)-Überschuß schon nach kurzen Reaktionszeiten röntgenographisch kein Chromat(VI) mehr in Erscheinung. Der Reaktionsverlauf der für eine Stöchiometrie von 1:1.6 bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400° C zu einer röntgenographisch reinen Eulytinphase führt, ist in der Abbildung 27 graphisch dargestellt.

Ebenso wie bei äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen bildet sich auch im Verlauf dieser Reaktion ein hexagonales Zwischenprodukt aus, was bei 1100° C deutlich in Erscheinung tritt. Bei 1200° C dagegen ist die Bildungstendenz des Eulytins so stark ausgeprägt, daß bereits nach 5 Minuten die kubische Phase als Hauptprodukt erhalten wird. Sie kann nach insgesamt 17 Stunden in röntgenographisch reiner Form erhalten werden. Während bei 1200° C im gesamten untersuchten Bereich vom Molverhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4 = 1 : 1.25$ bis $1 : 4$ die Eulytinphase vorherrscht, wird bei 1300 und 1400° C im Bereich $1 : 2$ bis $1 : 4$ keine Eulytinbildung mehr beobachtet. Diese Mischungen liefern einheitliche hexagonale Phasen.

Die Gitterkonstanten der röntgenographisch reinen Verbindungen sind in den Tabellen 29, 30 zusammengestellt. Zum besseren Vergleich sind auch die Werte für Strontiumphosphat-chromat(VI) (Molverhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4 = 1$) aufgeführt.



$T = 1100^{\circ}\text{C}$



$T = 1200^{\circ}\text{C}$

Abb. 27: Reaktionsverlauf bei der Umsetzung
 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + 1.6 \text{ SrCrO}_4$

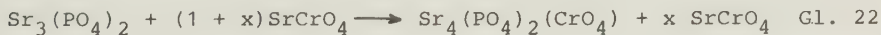
Tab. 29: Kristallographische Daten der hexagonalen Phasen

Molares Verhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$	a (Å)	c (Å)	c/a	V_E (Å ³)
1 : 1	a/2 = 5.454 (6)	c/2 = 19.89 (2)	3.647 (7)	$V_E/8 =$ 512 (2)
1 : 2	5.496 (4)	19.98 (1)	3.635 (5)	523.1 (8)
1 : 3	5.507 (2)	19.998 (7)	3.631 (4)	525.2 (5)

Tab. 30: Kristallographische Daten der kubischen Phasen

Molares Verhältnis $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Sr}/\text{CrO}_4$	a (Å)	V_E (Å ³)
1 : 1	10.310 (4)	1096 (1)
1 : 1.6	10.321 (3)	1099.4 (9)
1 : 2	10.334 (4)	1104 (1)

Die Achsen der hexagonalen und der kubischen Phasen, die aus Gemischen mit überschüssigem SrCrO_4 entstanden, unterscheiden sich eindeutig von denjenigen für Strontiumphosphat-chromat(VI). Eine Reaktion nach folgender Gleichung



kann demnach nicht stattgefunden haben. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß sämtliche Produkte grün gefärbt sind, wobei mit wachsendem Gehalt der Mischungen an SrCrO_4 eine Farbvertiefung eintritt. Außerdem enthalten alle Substanzen einen nicht vernachlässigbaren Anteil an säureunlöslichem Cr_2O_3 . Diese Beob-

achtungen deuten auf folgende Reaktion hin



Da röntgenographisch kein Strontiumchromat(V) nachgewiesen werden konnte, liegt der Verdacht nahe, daß Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_{2-y}(\overset{+5}{\text{CrO}_4})_y(\overset{+6}{\text{CrO}_4})$ entstanden sind. Die Bildung dieser Phasen würde die Größe und den beobachteten Verlauf der Gitterkonstanten zwanglos erklären. Da Phosphat kleiner als Chromat(V) ist, sind die Achsen der Mischphasen stets größer als diejenigen von Strontiumphosphat-chromat(VI) und nehmen mit wachsendem Gehalt an Chromat(V) zu, das mit zunehmendem Überschuß an SrCrO_4 entsteht. Diese Ansicht wird auch durch die analytischen Untersuchungen gestützt. In der Tabelle 31 sind die experimentell bestimmten Werte für Chrom(VI), Chrom aus Cr_2O_3 und die beobachteten Glühverluste den berechneten Werten gegenübergestellt, die sich bei einer Reaktion zu Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen der oben genannten Zusammensetzung ergeben. Obwohl gewisse Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten Daten und den berechneten Werten auftreten, stimmt die Tendenz der verschiedenen Untersuchungen in befriedigender Weise überein. Dennoch erscheint eine stöchiometrische Angabe der entstandenen Verbindungen nicht sinnvoll, da bei den Umsetzungen keine analytisch reinen Phasen auftreten.

Tab. 31: Chrom(VI)-Bestimmung, Rückstand an Cr_2O_3 und Glühverluste für die Reaktion $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + (1 + x) \text{SrCrO}_4$

Molverhältnis der Mischungen $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$	% Chrom d.Th. aus Chrom(VI)-Bestimmung		% Chrom d.Th. aus Cr_2O_3 -Rückstand		% Glühverlust	
	be- obachtet	be- rechnet	be- obachtet	be- rechnet	be- obachtet	be- rechnet
1 : 1.2	90	93	8	4	0.6	0.3
1 : 1.6	82	86	15	10	1.1	0.8
1 : 2	76	79	20	12	1.5	1.2

Vergleicht man die Gitterkonstanten dieser Verbindungen mit denen von Strontiumphosphat-chromat(V/VI)-Mischphasen, die aus $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ -Gemischen entstanden (Abb. 26, Tab. 28) und schließt auf die Menge an vorhandenem Strontiumchromat(V), so kommt man zu folgenden Werten:

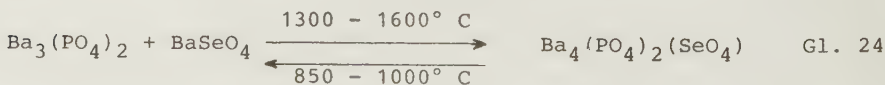
Die hexagonale Phase aus der Mischung 1 : 2 enthält ca. 25 Mol% Chromat(V), diejenige aus der Mischung 1 : 3 ca. 37 Mol%. Für die kubischen Phasen ergibt sich für die Mischung 1 : 1.6 ein Chromat(V)-Gehalt von ca. 10 Mol% und für die Mischung 1 : 2 ein Anteil von ca. 20 Mol%.

7. Erdalkali-phosphat-selenate mit Eulytin- bzw. Apatitstruktur

Die Darstellung der neuen chromat(VI)-haltigen Eulytine zeigte, daß das Vorhandensein von Phosphat eine Voraussetzung zur Stabilisierung dieser Struktur bei 2- und 3-wertigen Oxoanionen ist. In der Hoffnung, neue Eulytine synthetisieren zu können, die diese Komponenten nicht enthalten, wurde versucht, Chromat(VI) durch Sulfat zu ersetzen. Es stellte sich jedoch heraus, daß nur die von Blasse (41) bereits beschriebenen Verbindungen $M_4(PO_4)_2(SO_4)$ ($M = Sr, Ba$) existieren, und daß Phosphat durch keine homologen oder sterisch ähnlichen $(XO_4)^{3-}$ -Ionen vertreten werden kann. Daraufhin wurden Versuche unternommen, anstelle des Chromat(VI) Selenat zu verwenden. Verbindungen der Zusammensetzung $M_4(XO_4)_2(SeO_4)$ sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

7.1. Bariumphosphat-selenat, ein bisher unbekannter Vertreter des Eulytintyps

Entgegen der allgemeinen Beobachtung, daß Erdalkaliselenate beim Erhitzen über $1000^\circ C$ leicht Sauerstoff abgeben und zu Seleniten zerfallen (59), reagieren äquimolare $Ba_3(PO_4)_2/BaSeO_4$ -Gemische oberhalb $1300^\circ C$ zur Eulytinphase $Ba_4(PO_4)_2(SeO_4)$. Das Eulytinitter scheint sich hier wie eine schützende Matrix auszuwirken. Besonders eindrucksvoll ist, daß diese Verbindung bis auf $1600^\circ C$ ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Zwischen $1000^\circ C$ und $850^\circ C$ zerfällt diese Hochtemperaturphase wieder in ihre Ausgangskomponenten. Es läßt sich somit folgender reversible Vorgang formulieren:



Wie die Tabelle 32 zeigt, lassen sich die Gitterkonstanten dieser Verbindung gut in die Reihe $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\overset{+6}{\text{XO}_4})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}$) einordnen. Der Gang der Achsen entspricht dem Verlauf der Größe der $(\text{XO}_4)^{2-}$ -Tetraeder: $\text{SO}_4^{2-} < \text{SeO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$
($\text{S-O} = 1.49 \text{ \AA}$ (60), $\text{Se-O} = 1.58 \text{ \AA}$ (61), $\text{Cr-O} = 1.6 \text{ \AA}$ (58))

Tab. 32: Kristallographische Daten der Reihe
 $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\overset{+6}{\text{XO}_4})$ mit $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}$

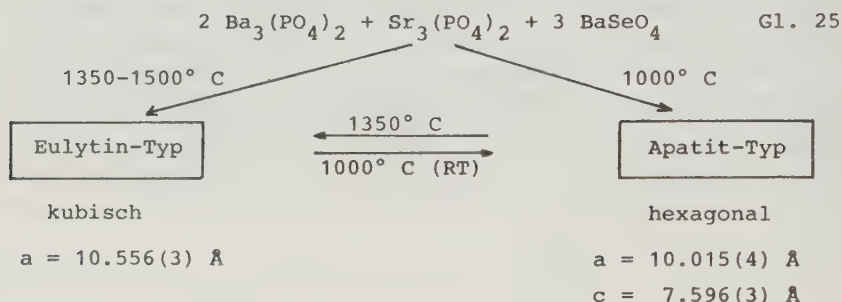
X	a (Å)	V_E (Å ³)	V_m (cm ³)	$V_{m_{\text{add}}}$ (cm ³)	MG (g)	D_x (g/cm ³)
S (41)	10.61	1194	179.8	166.4	835.4	4.65
Se	10.649 (5)	1208 (1)	179.9	173.2	882.3	4.90
Cr	10.706 (9)	1227 (3)	184.6	168.7	855.3	4.63

7.2. Die Mischphase $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$, die sowohl in der Eulytin- als auch in der Apatitstruktur existiert

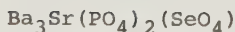
Während die Mischphasen $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\overset{+6}{\text{XO}_4})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Cr}$) nur in der Eulytinstruktur vorkommen, tritt bei der Verwendung von Selenat eine zusätzliche Modifikation auf.

Tempert man entsprechende $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BaSeO}_4$ -Gemische, so kann bei Temperaturen zwischen 1300 und 1400° C (bei 30 Minuten Reaktionszeit) neben der erwarteten kubischen Phase (Eulytin) ein hexagonales Zwischenprodukt beobachtet werden, das röntgenographisch große Ähnlichkeit mit der Apatit-analogen Verbindung $\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$ besitzt (62). Beim längeren Glühen dagegen wird die Eulytinphase in röntgenographisch reiner Form erhalten. Sie stellt eine Hochtemperaturverbindung dar, die zwischen 850° C und

1000°C reversibel in die schon erwähnte Apatitphase übergeht (Gl. 25). Es tritt also eine Analogie zur Verbindung $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ auf, bei der ebenfalls der Eulytintyp die Hochtemperaturphase darstellt, die sich bei niedrigeren Temperaturen jedoch in eine metastabile Phase mit Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur umwandelt (vgl. 4.4.). Während der Eulytin $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$ bei Raumtemperatur unverändert bleibt, wandelt sich $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ nach mehrwöchigem Liegenlassen bei Raumtemperatur aus der Eulytinform teilweise in die Apatitphase um.

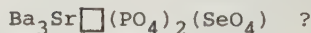


Strukturformel

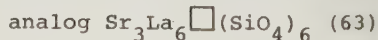


$$Z = 4$$

nicht gesichert!



$$Z = 2$$



$$Z = 1$$

Man erzielt das gleiche Ergebnis, wenn man äquimolare $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrSeO}_4$ -Gemische zur Reaktion einsetzt. Verwendet man Strontiumselenit, SrSeO_3 , anstelle von Strontiumselenat, so muß aus den röntgenographischen Befunden geschlossen werden, daß im Zusammenhang mit der Bildung der beobachteten Phasen (Eulytin, Apatit), das eingesetzte SeO_3^{2-} zu SeO_4^{2-} oxidiert wurde. Jedoch gelang es auf diese Weise nicht, röntgenographisch reine Phasen zu erhalten.

Während $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ bei 1600°C thermisch stabil ist, zersetzt sich die Verbindung $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ bei dieser Temperatur unter Abgabe von SeO_2 .

7.3. Strontiumphosphat-selenat, ein neuer Vertreter des Apatittyps

Ersetzt man in der Verbindung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ alle vier Bariumatome durch Strontium, so wird die Eulytinstruktur nicht mehr ausgebildet. Äquimolare $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrSeO}_4$ -Gemische reagieren bei Temperaturen zwischen 800 und 1400°C ausschließlich zu einer Verbindung vom Apatit-Typ mit den hexagonalen Achsen $a = 9.79(2) \text{ \AA}$ und $c = 7.28(1) \text{ \AA}$. Jedoch konnte diese Phase nicht röntgenographisch rein erhalten werden. Während bei 1000°C nach 16 Stunden noch schwache Reflexe von Strontiumselenit zu beobachten sind, treten nach 70 Stunden neben der Apatitphase schwache Interferenzen von Strontiumphosphat auf. Der gleiche Befund ergibt sich, wenn man die Reaktion bei 800°C (130 Stunden) bzw. bei 1400°C (2 Stunden) durchführt.

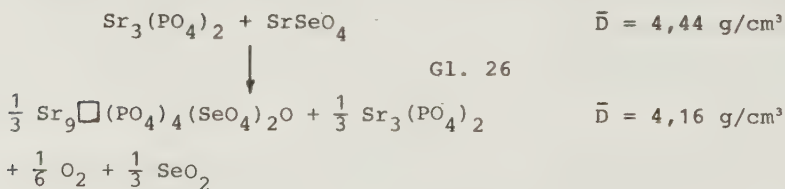
Entsprechend der eingesetzten Stöchiometrie sollte bei einer quantitativen Umsetzung ein Apatit der Zusammensetzung $\text{Sr}_4\Box(\text{PO}_4)_2(\text{SeO}_4)$ (mit $Z = 2$) entstehen. Obwohl einige Apatite mit Leerstellen im Kationenteilgitter bekannt sind (63), wie z.B. $\text{Sr}_3\text{La}_6\Box(\text{SiO}_4)_6$, muß beim Strontiumphosphat-selenat eine entsprechende Defektstruktur stark angezweifelt werden. Eine derartige Phase hätte eine röntgenographische Dichte von 3.76 g/cm^3 , während die pyknometrisch bestimmte Dichte wesentlich höher liegt. Sie schwankt je nach den Reaktionsbedingungen zwischen 4.0 und 4.15 g/cm^3 (Tab. 33) und ist niedriger als die mittlere Dichte aus $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und SrSeO_4 von 4.44 g/cm^3 .

Tab. 33: Pyknometrische Dichte von unterschiedlich getemper-
ten äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrSeO}_4$ -Gemischen

Reaktions- bedingungen	D_{pyk} (g/cm ³)	Röntgendiagramm
800° C/130 h	4.15	Apatit + $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (5)
1000° C/ 16 h	4.07	Apatit + SrSeO_3 (5)
1000° C/ 70 h	4.0	Apatit + $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (20)

Anmerkung: Die Zahlen in Spalte 3 hinter der
Fremdphase geben die relativen Rönt-
genintensitäten des stärksten Refle-
xes an

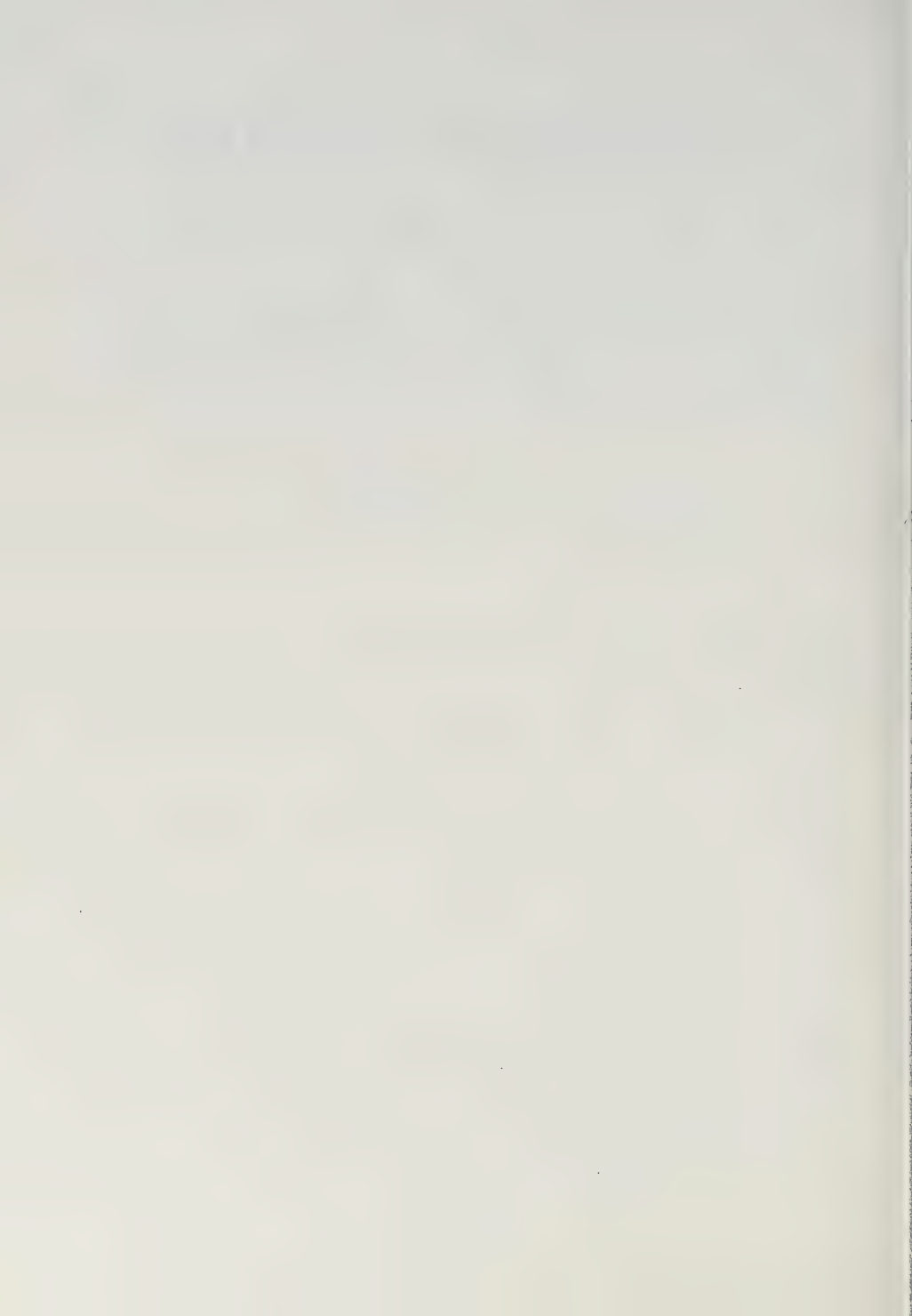
Für einen Apatit mit der Zusammensetzung $\text{Sr}_9\Box(\text{PO}_4)_4(\text{SeO}_4)_2\text{O}$ errechnet sich eine Dichte von 4.05 g/cm³. Die Entstehung einer solchen Phase, ausgehend von einem äquimolaren $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrSeO}_4$ -Gemisch, wäre mit einer teilweisen Zersetzung von SrSeO_4 und einem Auftreten von $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ -Interferenzen verbunden (Gl. 26).



Da Strontiumphosphat röntgenographisch nachgewiesen werden konnte und die pyknometrisch bestimmten Dichtewerte (Tab. 33) mit der mittleren Dichte eines Gemisches nach Gleichung 26 in Einklang zu bringen sind, wäre eine derartige Reaktion durchaus

möglich. Eine eindeutige Klärung der Strukturformel des Strontiumphosphat-selenat-Apatits konnte jedoch nicht erbracht werden, da keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Dagegen zeigte sich, daß Strontiumselenat nicht mit den Verbindungen Strontiumchromat(V) bzw. Strontiumvanadat reagiert, sondern ab ca. 900° C zu Strontiumselenit zersetzt wird. Die Ausbildung einer Apatitstruktur mit Selenat scheint demnach ebenso wie die Ausbildung einer Eulytinstruktur mit Chromat(VI) (vgl. Abschnitt 4.) nur durch das Vorhandensein von Phosphat ermöglicht zu werden.



8. Anhang



8.1. Darstellungsmethoden

Für die Darstellung der gewünschten Verbindungen bieten sich zwei Verfahren an:

1. Einstufensynthese

Alle Komponenten des gewünschten Produktes werden in Form von Carbonaten, Oxiden und Ammoniumsalzen eingesetzt und bis zum Ende der Festkörperreaktion getempert.

2. Zweistufensynthese

Die Verbindungen $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2$ und MeYO_4 werden im ersten Schritt rein dargestellt und im zweiten Schritt gemäß der Festkörperreaktion: $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2 + \text{MeYO}_4 \longrightarrow \text{Me}_4(\text{XO}_4)_2(\text{YO}_4)$ umgesetzt. (Me = Sr, Ba; X = V, Cr, As, P; Y = Cr, S, Se).

Die Einstufensynthese wird in den meisten Fällen in der Literatur beschrieben. Sie besitzt gegenüber der Zweistufensynthese folgende Vorteile:

1. Die Ausgangsverbindungen sind leicht zugänglich und besitzen einen gleichbleibenden, bekannten Reinheitsgrad.
2. Durch die Pyrolyse der Carbonate und Ammoniumsalze bilden sich aktive Reaktionsprodukte.

Es treten jedoch, wie sich herausstellte, erhebliche Nachteile auf:

1. Bei der Pyrolyse der Ausgangsverbindungen tritt eine heftige Gasentwicklung ein, die unter Umständen zu Substanzverlusten und damit zur Änderung der Stöchiometrie führt.
2. Die höhere Zahl der Komponenten bedingt eine höhere Inhomogenität der Mischung.
3. Die röntgenographische Verfolgung der Reaktion ist sehr unübersichtlich.

Obwohl bei der Zweistufensynthese die Darstellung der meisten Ausgangsverbindungen und ihre höhere thermische Stabilität in Kauf genommen werden muß, bietet sie dennoch große Vorteile:

1. Es tritt keine Gasentwicklung ein und die Verdampfungsverluste lassen sich gravimetrisch leicht verfolgen.
2. Die Zahl der Komponenten beschränkt sich auf zwei. Dies führt zu einer höheren Homogenität der Mischung.
3. Die röntgenographische Kontrolle des Reaktionsverlaufs ist sehr einfach und übersichtlich.

Je nach Art der gewünschten Verbindung wurde die Darstellungsmethode ausgewählt, die bei der Reaktion die geringsten Nachteile mit sich brachte. In verschiedenen Fällen wurden auch beide Verfahren angewandt.

8.2. Untersuchungsmethoden

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden, die zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs, der entstandenen Produkte und zu ihrer Charakterisierung verwendet wurden, werden im folgenden beschrieben.

Röntgenographie

Da die meisten Substanzen Chrom als Bestandteil enthalten, entsteht bei Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung Chrom-Fluoreszenz-Strahlung. Dies führt bei Filmaufnahmen zu einem so hohen Untergrund, daß die Reflexe, deren Intensitäten durch die Absorptionseinflüsse von Strontium bzw. Barium stark geschwächt sind, nur sehr schlecht zu beobachten sind. Die Verhältnisse sind wesentlich günstiger, wenn man ein Pulverdiffraktometer benutzt. Außerdem ist die Auflösung wesentlich größer, so daß man zwei Phasen auch bei geringfügigem Unterschied ihrer Gitterkonstanten nebeneinander identifizieren kann.

Röntgenographische Kontrolle des Reaktionsverlaufs

Die stärksten Reflexe der Ausgangsverbindungen und deren Reaktionsprodukte liegen bei Verwendung von $\text{Cu}_{k\alpha}$ -Strahlung im Bereich von $2\theta = 20 - 35^\circ$. Zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs und des Umsatzes wurden in diesem Intervall von Ausgangsmischungen und von verschieden lange getemperten Proben Diffraktometeraufnahmen angefertigt.

Bei einer Reaktion von MeVO_4^{+6} mit $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2^{+5}$ kann die Gitterstruktur von $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2$ erhalten bleiben (Defekt- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur) oder sie kann sich verändern (Eulytin- bzw. Apatitstruktur). Im letzten Fall ist der Reaktionsablauf eindeutig beobachtbar. Bleibt die Struktur erhalten, so verändern sich je nach den eingesetzten Produkten die Gitterkonstanten gegenüber den hexagonalen Ausgangsverbindungen. Der Reaktionsbeginn ist daran zu erkennen, daß Reflexe entstehen, die sich, entsprechend ihrer Achsen, mehr oder weniger stark in ihrer θ -Lage von den Reflexen der eingesetzten Verbindungen ($\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2$) unterscheiden. Beim System $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ sind die Verschiebungen groß, beim System $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2/\text{SrCrO}_4$ klein. Der Gang der Reaktion ist an der Veränderung der Intensitäten der entsprechenden Reflexe der beiden Phasen $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2$ und $\text{Me}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{YO}_4)_{0.67}$ zu beobachten.

Pulverindizierung und Berechnung der Gitterkonstanten

Zeigten die Röntgenaufnahmen im Bereich $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$ eine einheitliche Phase, so wurden Diffraktometeraufnahmen im gesamten θ -Bereich angefertigt. Um auch schwache Reflexe zu erfassen, wurde mit einer hohen Verstärkung ($2 \cdot 10^{-2}$) und einer großen Zeitkonstante (16 sec) gearbeitet. Die Aufnahmegeschwindigkeit von $1/8^\circ/\text{min}$ bei einer Papierlaufgeschwindigkeit von $2 \text{ cm}/^\circ$ brachte eine hohe Genauigkeit der Reflexlagen. Aus den erhaltenen Daten wurden mit einem Pulverindizierungs-Verfeinerungs-Programm (64) die Indizierung durchgeführt, und die Gitterkonstanten berechnet.

Gewichtskontrolle

Bei Temperaturen bis zu 1400° C und Glühzeiten von über 100 Stunden sind Verdampfungsverluste, die die Zusammensetzung der Mischungen erheblich verändern, nicht ausgeschlossen. Deswegen wurden im Verlauf der Reaktion Gewichtskontrollen durchgeführt. Diese Werte wurden um die Gewichtsänderung der leeren Tiegel korrigiert. Besitzen die beobachteten und die berechneten Gewichtsänderungen nur geringe Abweichungen, so wurde daraus geschlossen, daß sich die Ausgangsstöchiometrie während der Reaktion nur unwesentlich veränderte.

Analytik

Bei Verbindungen, in denen Vanadat(V) bzw. Arsenat(V) neben Chromat vorliegt, ist die jodometrische Chrombestimmung erschwert. Da die quantitative Abtrennung der störenden Ionen sehr aufwendig ist, wurde diese Bestimmung nur dann durchgeführt, wenn Chromat und Phosphat anwesend waren.

Da Chromat(V) in saurerer Lösung nach folgender Gleichung disproportioniert: $3\text{Cr}^{+5} \rightarrow 2\text{Cr}^{+6} + \text{Cr}^{+3}$ konnten zwei Chrombestimmungen durchgeführt werden. Zuerst wurde der zu Cr^{+6} disproportionierte Anteil (Chrom(VI)-Wert) bestimmt. Nach der alkalischen Oxidation mit H_2O_2 (65) konnte dann der Gesamtchromgehalt erhalten und daraus die mittlere Oxidationsstufe berechnet werden. In einigen Fällen wurde jedoch nur der zu Cr^{+6} disproportionierte Anteil bestimmt, da auf rechnerischem Weg daraus ebenfalls der Chrom(V)-Gehalt ermittelt werden kann.

Dichte

Aufgrund der hohen Dichte der Reaktionsprodukte kam für ihre Messung nur die pyknometrische Methode in Frage. Diese Bestimmung wurde jedoch nicht in allen Fällen durchgeführt. Ein Aufschluß über die Zuverlässigkeit der Substanzformel ergab sich aus dem Vergleich der röntgenographischen mit der mittleren Dichte der Ausgangsverbindungen.

Löslichkeit in 2n Salzsäure

Die eingesetzten Substanzen und die Reaktionsprodukte sind mit Ausnahme von BaSO_4 und Cr_2O_3 in 2n Salzsäure löslich. Wurden diese Verbindungen nicht zur Umsetzung benutzt, so konnte durch die quantitative Bestimmung des Rückstandes die Reinheit der getemperten Probe überprüft werden. Als unlöslicher Rückstand kam dabei in erster Linie Chrom(III)-oxid in Frage, das während der Reaktion durch einen Zerfall von Strontiumchromat(VI) entstanden ist. Aus der beobachteten Menge an Cr_2O_3 konnte dabei entsprechend Gleichung 23 auf die gebildete Menge Strontiumchromat(V) geschlossen werden.

Farbe des Reaktionsproduktes

Die Chromate sind die einzigen chromophoren Verbindungen, die zu Reaktionen verwendet wurden. Dabei unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Oxidationsstufe in ihrer Farbe. Die Chromate(VI) sind gelb gefärbt, während die Chromate(V) eine schwarze Farbe besitzen. Mischkristalle von Chromaten(V) mit isotypen Verbindungen, wie z.B. mit Vanadaten(V), Phosphaten, Arsenaten(V), sind je nach Anteil von Chrom(V) schwarz bis leicht grün gefärbt. Tritt während einer Reaktion ein Wechsel der Oxidationsstufe von Chrom ein, so kann anhand der Farbänderung von Ausgangs- und Endprodukt eine Aussage über die Richtung der Wertigkeitsverschiebung gemacht werden.

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wurde als qualitative Methode zur Bestimmung der vorhandenen Oxoanionen und insbesondere zur Unterscheidung von Chromat(V) und Chromat(V) verwendet. Wie aus der Abbildung 28 zu entnehmen ist, kann im Bereich von $600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ eine eindeutige stoffliche Zuordnung der Chromate vorgenommen werden (66-70). Ebenso verhält es sich mit den übrigen Oxoanionen.

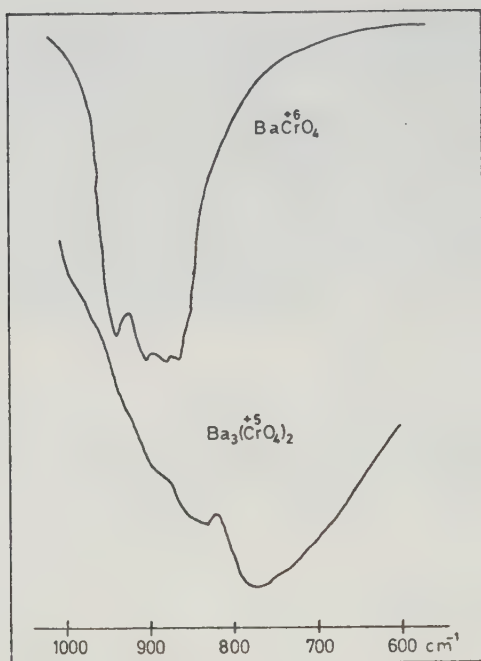


Abb. 28: IR-Spektren von $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ und BaCrO_4

8.3. Verbindungen mit Eulytinstuktur

Die Struktur des Eulytins, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, wurde bereits im Jahr 1931 von Menzer (71) aufgeklärt und 1966 von Segal (72) durch Neutronenbeugung bestätigt. Demnach kristallisiert diese Verbindung in der kubischen Raumgruppe $\text{I}\bar{4}3\text{d}$. Charakteristisch für diese Struktur sind isolierte SiO_4 -Tetraeder, die durch unregelmäßig koordinierte Wismutatome verknüpft sind. Diese liegen auf einer polaren dreizähligen Achse und sind von jeweils 3 Sauerstoffatomen in einer Entfernung von 2.15 Å bzw. 2.62 Å in Form eines stark verzerrten Oktaeders umgeben. Die weiteren O-Atome sind 3.55 Å bzw. 3.87 Å entfernt.

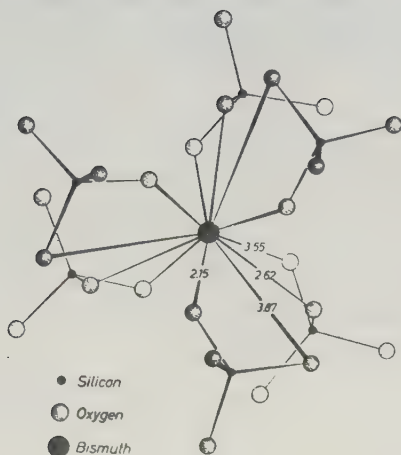


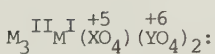
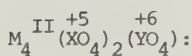
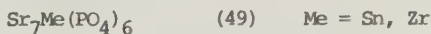
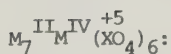
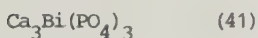
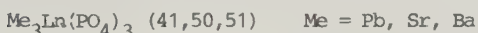
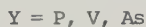
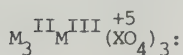
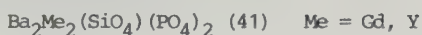
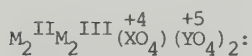
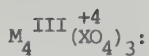
Abb. 29: Kristallstruktur des Eulytins gesehen aus der Richtung (1 1 1) (72)

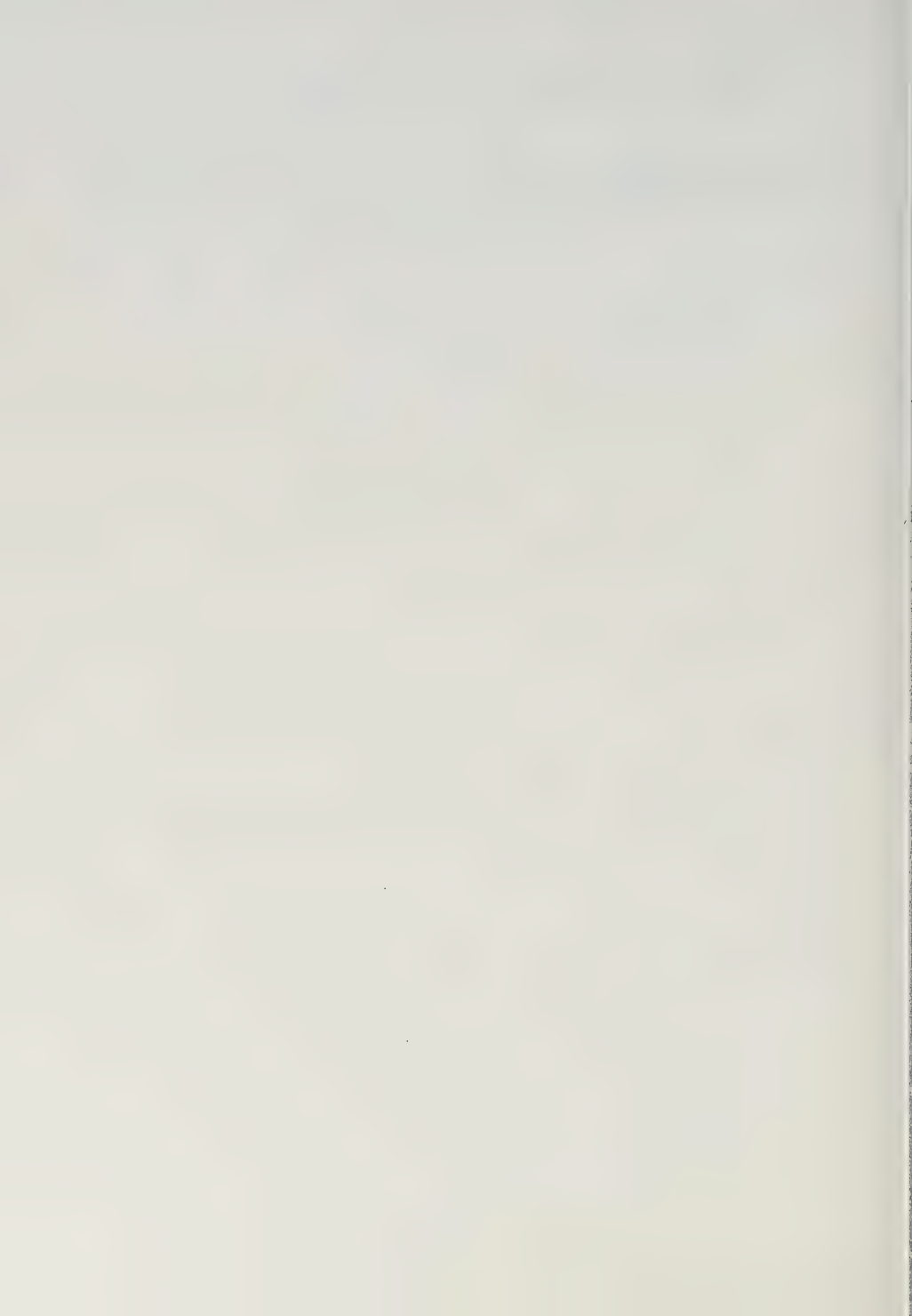
Die synthetischen, eulytinhomeotypen Verbindungen (Eulytine genannt) entsprechen mit einer Ausnahme der Bruttoformel $M_4(XO_4)_3$. Dabei wird eine große Variationsbreite im M und (XO_4) festgestellt, sowie eine Fähigkeit, eine Vielzahl von Mischreihen sowohl bei den Kationen als auch bei den Anionen zu bilden. In solchen Mischsystemen kann M die Ladung +1 bis +4, (XO_4) die Ladung -2 bis -4 annehmen.

Die Arbeitskreise, die sich mit der Darstellung von Eulytinen beschäftigt haben, sind vor allem A. Durif (42, 45-47), G. Blas-se (41) und G. Engel (50-53). Bemerkenswert ist die von Merker und Wondratschek (48) dargestellte Verbindung $Pb_8(PO_4)_5J$, die

als einzige Verbindung mit Eulytinstruktur anstelle eines Oxoanions ein anderes Anion besitzt.

Im folgenden wird eine Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen mit Eulytinstruktur gegeben.

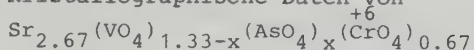




8.4. Tabellen

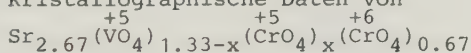


Tab. 34: Kristallographische Daten von



	x = 0	x = 0.33	x = 0.66	x = 1.0	x = 1.33
a (Å)	5.631(3)	5.623(2)	5.612(2)	5.614(2)	5.610(3)
c (Å)	20.100(3)	20.066(6)	20.055(5)	20.068(7)	20.061(8)
c/a	3.569(3)	3.568(3)	3.574(3)	3.575(2)	3.576(3)
V _E (Å ³)	552.0(6)	549.4(5)	547.0(4)	547.7(6)	546.8(8)
V _m (cm ³)	110.8(1)	110.3(1)	109.8(1)	109.9(1)	109.8(2)
V _m _{add} (cm ³)	108.3	108.0	107.7	107.4	104.1
MG (g)	464.3	472.2	480.2	488.2	496.2
D _x (g/cm ³)	4.286	4.372	4.458	4.546	4.633
D _x (g/cm ³)	4.189(4)	4.281(4)	4.373(4)	4.440(4)	4.520(6)

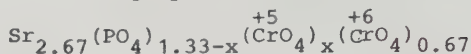
Tab. 35: Kristallographische Daten von



	x = 0	x = 0.33	x = 0.66	x = 1.0	x = 1.33
a (Å)	5.631(3)	5.624(1)	5.616(1)	5.604(2)	5.579(5)
c (Å)	20.100(3)	20.116(3)	20.151(3)	20.178(5)	20.19(2)
c/a	3.569(3)	3.577(1)	3.589(1)	3.602(1)	3.618(8)
V _E (Å ³)	552.0(6)	551.1(3)	550.4(3)	548.7(4)	544(1,5)
V _m (cm ³)	110.8(1)	110.6(1)	110.5(1)	110.2(1)	109.2(3)
V _m _{add} (cm ³)	108.3	108.0	107.7	107.4	107.1
MG (g)	464.3	464.6	464.9	465.3	465.6
D _x (g/cm ³)	4.189(4)	4.199(3)	4.208(3)	4.224(4)	4.27(4)
D _x (g/cm ³)	4.268	4.301	4.317	4.331	4.346

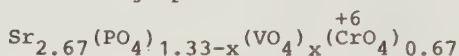
Anm.: Krist. Daten von $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$ vgl. Seite 82

Tab. 36: Kristallographische Daten von



	x = 0	x = 0.27	x = 0.50	x = 0.67	x = 1.33
a (Å)	5.454 (6)	5.490 (2)	5.510 (3)	5.545 (4)	5.579 (5)
c (Å)	19.90 (2)	19.959 (9)	20.00 (1)	20.10 (1)	20.19 (2)
c/a	3.649 (7)	3.635 (3)	3.630 (3)	3.625 (4)	3.618 (8)
V _E (Å ³)	512 (2)	521.0 (6)	525.8 (9)	535.2 (9)	544 (1.5)
V _m (cm ³)	102.8 (3)	104.6 (1)	105.6 (2)	107.5 (3)	109.2 (3)
V _{madd} (cm ³)	101.1	102.3	103.4	104.1	107.1
MG (g)	437.7	443.3	448.17	451.7	465.6
D _x (g/cm ³)	4.26 (1)	4.238 (5)	4.245 (8)	4.20 (9)	4.27 (4)
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	4.329	4.333	4.334	4.338	4.346

Tab. 37: Kristallographische Daten von



	x = 0	x = 0.67	x = 1.0	x = 1.33
a (Å)	5.454 (6)	5.522 (7)	5.570 (4)	5.631 (3)
c (Å)	19.90 (2)	19.94 (2)	20.05 (1)	20.100 (3)
c/a	3.649 (7)	3.611 (8)	3.600 (4)	3.569 (3)
V _E (Å ³)	512 (2)	526.6	539 (1)	552.0 (6)
V _m (cm ³)	102.8	105.7	108.2	110.8 (1)
V _{madd} (cm ³)	101.1	104.7	106.5	108.3
MG (g)	437.7	450.9	457.6	464.3
D _x (g/cm ³)	4.26 (1)	4.265	4.23	4.189 (4)
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	4.329	4.306	4.296	4.286

Anm.: Krist. Daten von $\text{Sr}_{2.67}(\text{XO}_4)_{1.33}(\text{CrO}_4)_x^{+6}0.67$ (X=Cr,P) vgl.
Seite 82

Tab. 38: Kristallographische Daten von $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)^{+6}$

	x = 0	x = 1	x = 3	x = 3.5	x = 4
a (Å)	10.706 (9)	10.60 (1)	10.39 (1)	10.36 (1)	10.310 (4)
V _E (Å ³)	1228 (3)	1191 (3)	1122 (3)	1112	1096 (3)
V _m (cm ³)	184.8	179.4	168.9	167.5	165.0
V _{m_{add}} (cm ³)	170.3	165.0	155.6	153.6	151.6
MG (g)	855.3	805.6	706.2	681.4	656.4
D _x (g/cm ³)	4.628	4.490	4.180	4.069	3.977
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	5.022	4.882	4.538	4.435	4.329

Tab. 39: Kristallographische Daten von $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)^{+6}$

	x = 0	x = 1	x = 4
a (Å)	10.706 (9)	10.674 (9)	10.514
V _E (Å ³)	1228 (3)	1216 (3)	1162
V _m (cm ³)	184.8	183.0	175.0
V _{m_{add}} (cm ³)	170.3	166.8	156.5
MG (g)	855.3	925	1103.8
D _x (g/cm ³)	4.628	5.052	6.309
$\bar{D}_x$ (g/cm ³)	5.022	5.545	7.053

Tab. 40: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten von $\text{Sr}_{2.67}(\text{CrO}_4)_2$

I	d_{beob}	h k l	d_{ber}
vvw	5.174	1 1 3	5.154
vvw	4.698	2 0 2	4.698
vvw	4.370	0 2 4	4.358
vvw	3.704	0 2 7	3.704
vvw	3.649	2 1 1	3.637
vvw	3.594	1 2 2	3.593
vvw	3.444	2 1 4	3.434
vvw	3.366	0 0 12	3.364
vvw	3.323	1 2 5	3.327
vw	3.134	3 0 3	3.132
s	3.097	0 2 10	3.097
s-	2.790	2 2 0	3.789
vvw	2.712	2 1 10	2.708
vw	2.579	2 2 6	2.576
vw	2.543	3 1 5	2.543
w	2.348	4 0 4	2.345
vvw	2.262	1 2 4	2.263
w	2.245	0 0 18	2.243
vw	2.235	0 2 16	2.236
w	2.179	0 4 8	2.179
w-	2.146	2 2 12	2.147
m	2.073	4 0 10	2.073
vvw	1.973	0 1 20	1.975
vvw	1.937	2 2 15	1.937
vvw	1.906	4 0 13	1.907
m	1.862	2 0 20	1.862
vvw	1.834	0 5 7	1.832
w+	1.746	4 0 16	1.744
m+	1.663	2 4 10	1.664
w+	1.609	0 6 0	1.610
w+	1.548	0 4 20	1.549
w-	1.393	4 4 0	1.394
w	1.381	0 2 28	1.381
m	1.353	4 2 20	1.354
vw	1.345	0 0 30	1.346
vvw	1.301	1 2 29	1.301
w	1.270	6 2 10	1.271
w+	1.211	2 2 30	1.212
w	1.116	2 6 20	1.116
w	1.068	4 6 10	1.069
w	1.053	2 8 0	1.054
vw	1.037	2 0 38	1.037
w	1.032	0 6 30	1.032

$$a = b = 11.158 \pm 0.009 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = 90^\circ$$

$$c = 40.370 \pm 0.036 \text{ \AA} \quad \gamma = 120^\circ$$

Tab. 41: Röntgendiagramm und
Gitterkonstanten von $\text{Sr}_{2.67}(\text{PO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
1	6.888	1	0	4	6.848
5	4.580	2	0	2	4.594
2	4.249	0	2	4	4.265
1	4.044	2	0	5	4.060
1	3.633	0	2	7	3.632
4	3.416	2	0	8	3.424
1	3.309	0	0	12	3.315
4	3.247	1	2	5	3.256
100	3.043	0	2	10	3.042
2	2.906	1	0	13	2.911
1	2.848	0	3	6	2.843
75	2.726	2	2	0	2.725
4	2.529	2	2	6	2.521
1	2.432	2	0	14	2.434
2	2.343	0	4	2	2.344
9	2.295	4	0	4	2.297
10	2.208	0	0	18	2.210
3	2.109	0	2	16	2.200
2	2.191	1	3	10	2.187
14	2.131	0	4	8	2.132
10	2.104	2	2	12	2.105
1	2.092	2	3	5	2.090
2	2.038	2	1	16	2.040
40	2.029	4	0	10	2.030
30	1.832	2	0	20	1.833
2	1.814	0	4	14	1.816
2	1.776	4	2	2	1.777
6	1.716	2	2	18	1.716
1	1.708	0	5	10	1.706
1	1.637	1	3	19	1.635
20	1.628	2	4	10	1.628
1	1.585	1	1	24	1.586
12	1.573	0	6	0	1.573
1	1.531	0	6	6	1.531
10	1.521	0	4	20	1.521
1	1.421	0	6	12	1.421
10	1.364	4	4	0	1.363
13	1.328	4	2	20	1.328
1	1.282	0	4	26	1.283
6	1.244	6	2	10	1.244
1	1.217	4	0	28	1.217
12	1.193	2	2	30	1.192
2	1.161	1	0	34	1.161
3	1.132	0	8	10	1.131
1	1.112	4	5	14	1.112
1	1.111	4	3	25	1.111
5	1.094	2	6	20	1.094
3	1.054	4	6	10	1.054
4	1.030	2	8	0	1.030
1	1.022	2	0	38	1.022
1	1.021	4	6	13	1.021
7	1.014	0	6	30	1.014

$$a = b = 10.908 \pm 0.012 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = 90^\circ$$

$$c = 39.778 \pm 0.042 \text{ \AA} \quad \gamma = 120^\circ$$

Tab. 42: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten

von $\text{Sr}_{2.67}(\text{VO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
5	4.392	0	1	2	4.387
99	3.103	0	1	5	3.102
100	2.816	1	1	0	2.816
4	2.595	1	1	3	2.596
8	2.369	2	0	2	2.370
12	2.233	0	0	9	2.233
12	2.155	1	1	6	2.155
60	2.085	2	0	5	2.085
44	1.858	1	0	10	1.858
36	1.675	0	0	12	1.675
17	1.625	0	3	0	1.626
18	1.551	0	2	10	1.551
15	1.408	2	2	0	1.408
17	1.359	2	1	10	1.358
17	1.282	3	1	5	1.282
12	1.210	1	1	15	1.210
8	1.064	1	4	0	1.064
8	1.034	3	0	15	1.034

$$\begin{aligned}
 a = b &= 5.631 \pm 0.002 \text{ \AA} & \alpha = \beta &= 90^\circ \\
 c &= 20.100 \pm 0.003 \text{ \AA} & \gamma &= 120^\circ
 \end{aligned}$$

Tab. 43: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten

von $\text{Sr}_{2.67}(\text{AsO}_4)_{1.33}^{+6}(\text{CrO}_4)_{0.67}$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
6	4.374	0	1	2	4.372
100	3.089	0	1	5	3.094
96	2.808	1	1	0	2.805
9	2.229	0	0	9	2.229
8	2.187	0	2	4	2.186
4	2.147	1	1	6	2.149
78	2.079	2	0	5	2.078
65	1.855	1	0	10	1.854
41	1.671	1	2	5	1.670
22	1.620	0	3	0	1.619
18	1.547	0	2	10	1.547
18	1.403	2	2	0	1.402
24	1.355	2	1	10	1.354
12	1.277	3	1	5	1.277
17	1.207	1	1	15	1.207
5	1.162	0	4	5	1.162
9	1.118	1	3	10	1.119
6	1.074	2	3	5	1.074

$$\begin{aligned}
 a = b &= 5.61 \pm 0.003 \text{ \AA} & \alpha = \beta &= 90^\circ \\
 c &= 20.061 \pm 0.008 \text{ \AA} & \gamma &= 120^\circ
 \end{aligned}$$

Tab. 44: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten

von $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2^{+6}(\text{CrO}_4)$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
4	4.220	2	1	1	4.207
14	3.653	2	2	0	3.644
100	3.266	3	1	0	3.259
43	2.757	3	2	1	2.754
13	2.198	3	3	2	2.197
14	2.104	4	2	2	2.103
28	2.022	4	3	1	2.021
5	1.881	5	2	1	1.881
9	1.672	5	3	2	1.672
5	1.629	6	2	0	1.629
7	1.590	5	4	1	1.590
3	1.487	4	4	4	1.487
5	1.402	7	2	1	1.402
3	1.377	6	4	2	1.377
2	1.308	7	3	2	1.309
3	1.197	8	3	1	1.198

$$a = b = c = 10.310 \pm 0.004 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab. 45: Röntgendiagramm von $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
11	4.358	2	1	1	4.369
23	3.771	2	2	0	3.784
100	3.381	3	1	0	3.384
46	2.857	3	2	1	2.860
12	2.280	3	3	2	2.282
25	2.184	4	2	2	2.184
45	2.097	5	1	0	2.099
9	1.953	5	2	1	1.954
11	1.735	6	1	1	1.736
5	1.692	6	2	0	1.692
8	1.652	5	4	1	1.652
3	1.578	6	3	1	1.578
4	1.545	4	4	4	1.545
8	1.457	6	3	3	1.456
6	1.431	6	4	2	1.430
5	1.360	7	3	2	1.359
3	1.262	8	2	2	1.261
7	1.244	7	4	3	1.244
2	1.155	6	5	5	1.154
4	1.129	7	5	4	1.128
3	1.104	7	6	3	1.104

$$a = b = c = 10.706(9) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab. 46: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten
von $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
10	4.316	2	1	1	4.328
22	3.738	2	2	0	3.748
100	3.345	3	1	0	3.352
47	2.828	3	2	1	2.833
15	2.259	3	3	2	2.260
17	2.264	4	2	2	2.266
38	2.078	5	1	0	2.079
7	1.935	5	2	1	1.935
11	1.720	5	3	2	1.720
5	1.675	6	2	0	1.676
5	1.636	5	4	1	1.636
3	1.563	6	3	1	1.563
3	1.530	4	4	4	1.530
6	1.443	6	3	3	1.442
4	1.416	6	4	2	1.416
4	1.347	7	3	2	1.346
4	1.233	7	4	3	1.232

$$a = b = c = 10.603 \pm 0.013 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab. 47: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten

von $\text{Sr}_3\text{Ba}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)$

I/I_o	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
6	4.222	2	1	1	4.241
17	3.662	2	2	0	3.673
100	3.280	3	1	0	3.285
45	2.774	3	2	1	2.776
13	2.212	3	3	2	2.214
15	2.118	4	2	2	2.120
32	2.035	5	1	0	2.037
3	1.895	5	2	1	1.896
10	1.685	6	1	1	1.685
5	1.642	6	2	0	1.642
6	1.602	5	4	1	1.603
3	1.533	6	3	1	1.531
3	1.499	4	4	4	1.499
6	1.414	6	3	3	1.413
4	1.388	6	4	2	1.388
4	1.319	7	3	2	1.319
3	1.207	7	4	3	1.207

$$a = b = c = 10.389 \pm 0.015 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab. 48: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten

von $\text{Ba}_3\text{Pb}(\text{PO}_4)_2(\text{CrO}_4)^{+6}$

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
18	4.353	2	1	1	4.357
27	3.776	2	2	0	3.773
100	3.379	3	1	0	3.375
57	2.855	3	2	1	2.852
15	2.276	3	3	2	2.275
18	2.180	4	2	2	2.178
43	2.095	4	3	1	2.093
10	1.948	5	2	1	1.948
16	1.730	6	1	1	1.731
8	1.686	6	2	0	1.687
9	1.645	5	4	1	1.646

$$a = b = c = 10.674 \pm 0.009$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab. 49: Röntgendiagramm und Gitterkonstanten
des Strontiumphosphat-selenat-Apatits

I/I_0	d_{beob}	h	k	l	d_{ber}
16	4.240	0	2	0	4.238
10	3.643	0	0	2	3.638
29	3.341	0	1	2	3.343
22	3.203	2	1	0	3.203
100	2.929	1	2	1	2.931
38	2.827	0	3	0	2.825
6	2.351	1	3	0	2.351
7	2.231	0	3	2	2.231
6	2.175	1	1	3	2.173
22	2.031	2	2	2	2.030
11	1.974	1	3	2	1.974
19	1.934	1	2	3	1.934
15	1.879	2	3	1	1.878
12	1.847	1	4	0	1.849
12	1.831	0	4	2	1.831
13	1.820	0	0	4	1.819

$$a = b = 9.786 \pm 0.015 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$c = 7.276 \pm 0.011 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120^\circ$$

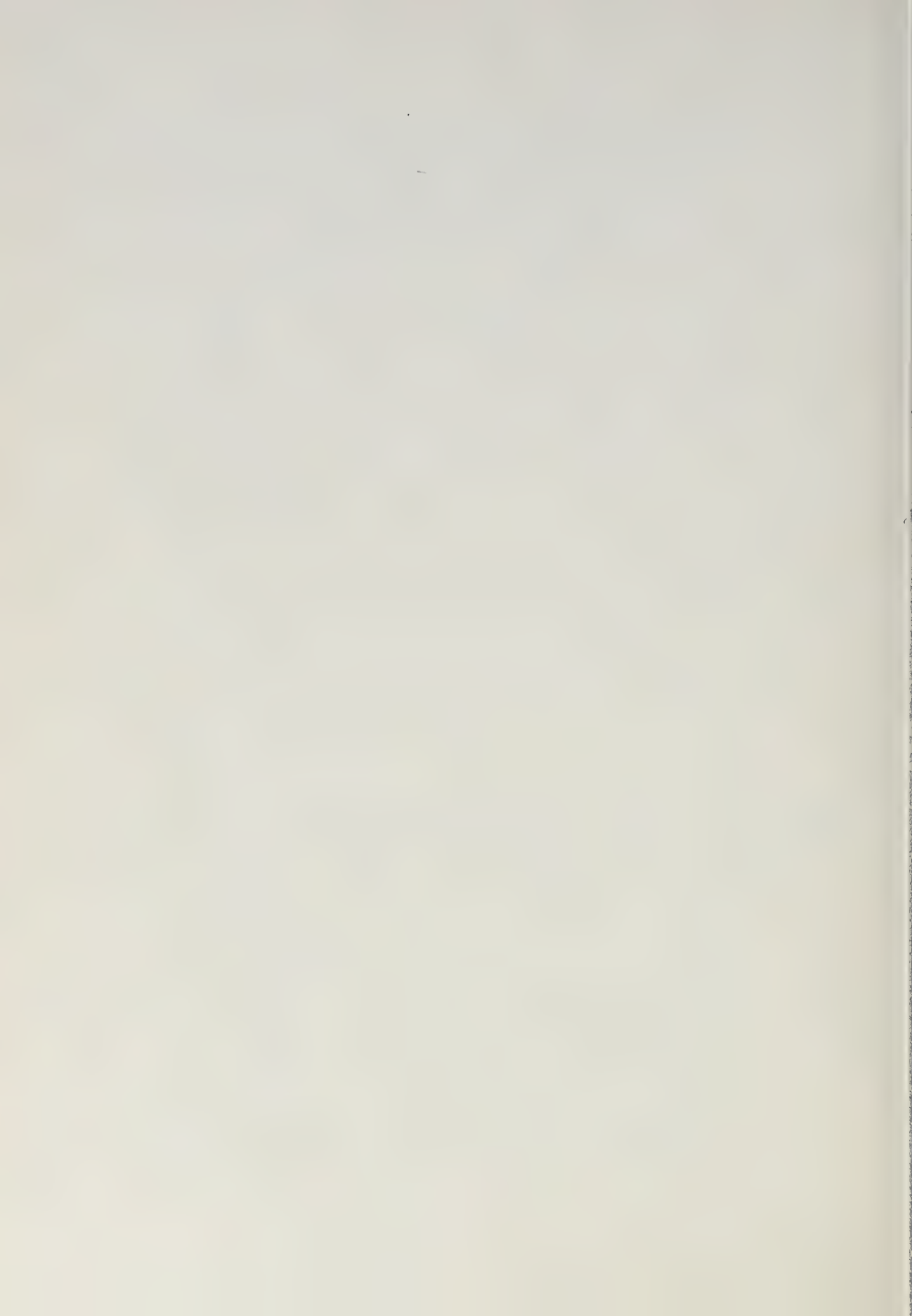
8.5. Literaturverzeichnis

1. M. R. Najar, H. E. Watson und J. J. Sudborough,
J. Indian Inst. Sci. 7, IV, 53 (1924)
2. K. Nargund und H. E. Watson, J. Indian Inst. Sci 9 A,
VII, 149 (1926)
3. V. T. Athavale und S. K. K. Jatkari, J. Indian Inst. Sci
20 A, VII, 55 (1937); 21 A, XI, 119 (1938); 21 A, XV, 159
(1938); 21 A, XVII, 179 (1938); 21 A, XXIII, 273 (1938)
4. Privatmitteilung von W. Klemm in: R. Scholder u.
H. Suchy, Z. anorg. allg. Chemie 308, 295 (1961)
5. F. J. Vasenin, Žurnal prikladnoj Chim. 21, 429 (1948)
6. W. F. Ford und W. J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc. 47,
207, 291 (1947/48)
7. F. Glasser und E. F. Osborn, J. Amer. Ceram. Soc. 41, 358
(1958)
8. R. Scholder und H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 326, 11
(1963)
9. K. A. Wilhelmi und O. Jonsson, Acta chem. Scand. 19 (1),
177 (1965)
10. H. Mattausch und H. K. Müller-Buschbaum, Z. Naturforschung
27 b, 739 (1972)
11. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 1, 263 (1948)
12. J. Derén, J. Haber, Z. anorg. allg. Chem. 342 (5-6), 288
(1966)
13. P. M. Hill, H. S. Peiser, J. R. Rait, Acta Cryst. 9 (12),
981-86 (1956)
14. F. P. Glasser und L. S. D. Glasser, J. Amer. Ceram. Soc.
46/8, 377 (1963)
15. J. Goodenough, K. M. Longo, J. A. Kafalas, Mater Res.
Bull. 3/6, 471 (1968)
16. B. L. Chamberland, Solid State Comm. 5, 663 (1967)
17. B. L. Chamberland, Inorg. Chem. 8(2), 286 (1969)
18. K. Wierzchowski und M. Andrejowicz, Roczniki Chem. 36,
1397-1402 (1962)

19. K. A. Wilhelmi, Arkiv Kemi 26, 157 (1966)
20. R. Scholder und G. Sperka, Z. anorg. allg. Chemie 285, 49 (1956)
21. D. P. Shina, Indian J. Phys. 45, 187 (1971)
22. J. Millbauer, Ch. Zgt. 40, 587 (1916)
23. R. Durand, Ann. Chimie (13) 4, 595-655 (1959)
24. C. W. Pistorius und M. C. Pistorius, Z. Krist. 117, 259 (1962)
25. W. H. Hartford, J. Am. Soc. 68, 2192 (1946)
26. R. Durand und A. Michel, C.R. 246, 1846 (1958)
27. K. A. Wilhelmi, Arkiv Kemi 26, 149 (1966)
28. O. Mayer, Ch. Ber. 36, 1740 (1903)
29. F. Solymosi und J. Nagi, Z. anorg. allg. Chemie 378, 217 (1970)
30. T. Negas und R. S. Roth, J. Res. NBS 73 A (Phys. and Chem.) No. 4, 431 (1969)
31. D. Caplan und Cohen, J. Electrochem. Soc., 108 (5), 438-42 (1961)
32. R. T. Grimley, R. B. Burns und M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 34 (2) 664-67 (1961)
33. H. C. Graham und H. H. Davis, J. Amer. Ceram. Soc. 54 (2), 89 (1972)
34. K. E. Zimens, Z. phys. Ch. B 37, 241 (1937)
35. R. Prilib und V. Vesely, Talanta 8, 52 (1961)
36. R. Huber und G. Kopfmann, Acta Cryst. (1968) A 24, 348
37. T. C. Furnas und D. Harker, Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 449
38. G. Le Flem und R. Olazcuaga, Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 2769 (1968)
39. A. Durif, Acta Cryst. 12, 420 (1959)
40. M. Reeden und M. J. Buerger, Z. Krist. 129, 459 (1969)
41. G. Blasse, J. Solid State Chem. 2, 27 (1970)
42. A. Durif - Varambon, Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr. 82, 285 (1959)
43. L. E. Alexander und H. P. Klug, Anal. Chem. 20 (1948), 886
44. J. W. Ballard, H. J. und H. H. Schrenk, J. Opt. Soc. Am. 33 (1943), 667

45. A. Durif, C. R. Acad. Sci., Paris, 244, 2815 (1957)
46. A. Durif, C. R. Acad. Sci., Paris, 245, 1151 (1957)
47. C. Joubert, A. Durif und C. Martin, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 89, 524 (1966)
48. L. Merker und H. Wondratschek, Z. Krist. 125, 266 (1967)
49. D. B. Shin, Abstract No. 89, Elektrochemical Society Spring Meeting 1969, New York, U.S.A.
50. G. Engel, Z. anorg. allg. Chemie 382, 293 (1971)
51. G. Engel, Z. anorg. allg. Chemie 387, 22 (1972)
52. G. Engel, Z. anorg. allg. Chemie 412, 289 (1975)
53. G. Engel und W. Kirchberger, Z. anorg. allg. Chemie 417, 81 (1975)
54. F. Jona und G. Shirane, Ferroelectric Crystal, London, Pergamin, 1962
55. W. L. Wanmaker, A. Brill, J. W. Ter Vrugt und J. Broos, Philips Res. Rep. 21 (1966)
56. W. L. Wanmaker und D. Radielović, Bull. Soc. Chim. France 1968, 1744
57. A. G. Mackay, Acta Cryst. 6, 744 (1953)
58. W. H. Zachariasen und G. F. Ziegler, Z. Krist. 80, 164 (1931)
59. F. A. Henglein und R. Roth, Z. anorg. Ch. 126, 233 (1923)
60. E. E. Havinga und E. H. Wiebenga, Acta Cryst. 12, 867 (1959)
61. O. Foss und O. Tjomsland, Acta Chem. Scand. 12, 44 (1958)
62. H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 356, 29 (1967)
63. H. Schwarz, Inorg. Nucl. Chem. Letters Vol. 3, 231 (1967)
64. W. Hintzmann, E. Ecker u. N. Hoffmann, Solid State Comm. 6, 441 (1968)
65. Handbuch d. anal. Chemie III, Band VI b, 61
66. P. Tarte und J. Thelen, Spectrochim. Acta, 28 A, 5 (1972)
67. E. J. Baran u. P. J. Aymonino, Z. Naturforsch. 23b, 107 (1968)
68. J. A. Campbell, Spectrochim. Acta 21, 851 (1965)
69. W. P. Doyle und P. Eddy, Spectrochim. Acta 23 A, 1903 (1967)

- 70. J. Felsche, Naturwiss. 63, 4 (1976)
- 71. G. Menzer, Z. Krist. 78, 136 (1931)
- 72. D. J. Segal, R.P. Santoro und R. E. Newham,
Z. Krist. 123, 73 (1966)



Lebenslauf

Reinhard Braungart

geboren am 24. Mai 1940 in Nürnberg

Eltern:	Dr. Siegfried Braungart, Pfarrer Erika Braungart, geb. Drechsler
Ausbildung:	
1946 - 1951	Volksschule in Ochsenfurt, Kreis Würzburg
1951 - 1954	Realgymnasium Würzburg
1954 - 1955	Schulausfall wegen Krankheit
1955 - 1960	Realgymnasium Würzburg
1960 - 1961	Praktikant bei Siemens, Würzburg
1961 - 1962	Oberrealschule, Gaibach/Unterfranken
Juli 1962	Reifeprüfung
November 1962 - Juli 1965	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
Juli 1965	Diplom-Vorprüfung
November 1965 - Januar 1970	Studium der Chemie an der Universität München
Mai 1969	Diplom-Hauptprüfung
Mai 1969 - Januar 1970	Diplomarbeit
Februar 1970	Beginn der Doktorarbeit
Februar 1970 - Februar 1976	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

